

TESIS DE CARRERA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA

**DISEÑO CONCEPTUAL Y ESTIMACIÓN DE  
PERFORMANCE DEL DIFRACTÓMETRO DE  
NEUTRONES ANDES PARA EL ESTUDIO DE  
MUESTRAS EN POLVO**

**Ing. Agustín Beceyro Ferrán**  
Maestrando

**Dr. Javier Santisteban**  
Director

**Miembros del Jurado**

Dra. Florencia Malamud (Instituto Balseiro)

Lic. Fernando Sánchez (Instituto Balseiro)

Dra. Gabriela Aurelio

3 de Abril de 2019

Departamento de Física de Neutrones  
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina



A mi familia



# Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiii
Índice de símbolos	xv
Resumen	xvii
Abstract	xix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	1
1.2. Reactor Argentino <i>RA-10</i> . . . . .	2
1.3. Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones . . . . .	4
1.4. Contexto Científico Argentino . . . . .	5
1.5. Tareas involucradas en el diseño de ANDES . . . . .	7
<b>2. Haces y Laboratorios de Neutrones</b>	<b>9</b>
2.1. Propiedades de los Neutrones . . . . .	9
2.2. Fuentes de neutrones . . . . .	12
2.3. Contexto Internacional . . . . .	15
<b>3. Difracción de neutrones en muestras tipo polvos</b>	<b>21</b>
3.1. Introducción . . . . .	21
3.2. Componentes de un difractómetro . . . . .	23
3.2.1. Aperturas . . . . .	24
3.2.2. Colimadores . . . . .	25
3.2.3. Filtros . . . . .	26
3.2.4. Monocromador . . . . .	27
3.2.5. Detector . . . . .	29
3.2.6. Blindaje y obturador . . . . .	30

3.3. Características de un difractómetro . . . . .	30
3.4. Requerimientos de técnicas analíticas basadas en difracción de polvos . . . . .	32
<b>4. Óptica de neutrones</b>	<b>37</b>
4.1. Óptica de Caglioti . . . . .	37
4.2. Optimización de Hewat . . . . .	40
4.3. Optimización de Cussen . . . . .	42
4.4. Nueva metodología de optimización . . . . .	46
<b>5. Herramientas de cálculo</b>	<b>51</b>
5.1. El método Monte Carlo . . . . .	52
5.2. Código McStas . . . . .	56
<b>6. Validación del modelo de McStas de un difractómetro de polvos</b>	<b>59</b>
6.1. Curvatura del monocromador . . . . .	59
6.2. Estudio de la resolución angular . . . . .	63
6.3. Evaluación del flujo neutrónico en muestra . . . . .	66
<b>7. Diseño preliminar de ANDES</b>	<b>69</b>
7.1. Objetivos del instrumento . . . . .	69
7.2. Emplazamiento del instrumento . . . . .	70
7.3. Configuraciones preliminares . . . . .	72
7.4. Simulaciones preliminares . . . . .	75
<b>8. Optimización de ANDES</b>	<b>81</b>
8.1. Alta Intensidad . . . . .	81
8.2. Media Resolución . . . . .	84
8.3. Alta Resolución . . . . .	87
8.4. Configuraciones optimizadas . . . . .	90
<b>9. Estudio de baterías ión-Litio</b>	<b>93</b>
9.1. Introducción . . . . .	93
9.2. Configuraciones instrumentales . . . . .	95
<b>10. Conclusiones</b>	<b>99</b>
<b>A. Relevamiento de difractómetros</b>	<b>101</b>
<b>B. Reflectividad de cristales</b>	<b>109</b>
<b>C. Cálculo del factor de estructura de una red tipo diamante</b>	<b>113</b>

---

D. Cálculo de atenuación del haz de neutrones	115
E. Filtro de grafito pirolítico	117
Bibliografía	119
Agradecimientos	127





# Índice de figuras

1.1. Distribución de equipos de Rayos $X$ asociados al $SNRX$ . . . . .	6
2.1. Distribución de neutrones moderados para distintas temperaturas del medio moderador. . . . .	11
2.2. Longitud de <i>scattering</i> coherente $b$ según el número atómico ( $\sigma = 4\pi b^2$ ). . . . .	12
2.3. Esquema de la reacción de fisión. . . . .	13
2.4. Esquema de la reacción de <i>spallation</i> . . . . .	13
2.5. Evolución histórica de las fuentes de neutrones. . . . .	14
2.6. Distribución mundial de las fuentes de neutrones. . . . .	15
2.7. Publicaciones integradas entre 2008 y 2014, según laboratorio y región. En lila se ven las fuentes basadas en reactores y en violeta las basadas en fuentes de <i>spallation</i> . . . . .	15
3.1. Esquema de difracción y conos de Bragg. . . . .	22
3.2. Ejemplo de un patrón de difracción de $YBa_2Cu_3O_7$ . . . . .	22
3.3. Esquema de un difractómetro de dos ejes. . . . .	24
3.4. Modelo de slit NSLT-100 Series. . . . .	25
3.5. Söller de $40'$ y $20'$ . . . . .	26
3.6. Tipos de monocromadores. . . . .	27
3.7. Esquema geométrico para el modelo asociado a la Ecuación 3.2. . . . .	29
3.8. Distribución del tiempo de haz promedio en <i>ILL</i> , <i>ISIS</i> , <i>LLB</i> en 2013. . . . .	32
4.1. Esquema del modelo de Caglioti. . . . .	38
4.2. Configuraciones instrumentales para el modelo de Caglioti. . . . .	39
4.3. Modelo de Caglioti. . . . .	40
4.4. Modelo optimizado de de Hewat. . . . .	41
4.5. Configuración de Cussen ( $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M = 4 : 1 : 4 : 1 : 144^\circ$ ) y la de Hewat ( $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M = 1 : 2 : 4 : 1 : 120^\circ$ ) . . . . .	42
4.6. Comparación de la configuración de Hewat escalada $K$ veces. . . . .	45
4.7. Comparación de $D2B$ , $D20$ y las configuraciones 1 y 2. . . . .	46

4.8. Comparación de la configuración de Hewat optimizada por Cussen y la obtenida con la nueva optimización. . . . .	47
4.9. Esquema de la metodología de optimización aplicada. . . . .	48
4.10. Reflectividad del plano $Ge(1,5,5)$ para $2\theta_M = 90^\circ$ . . . . .	49
5.1. Comparación del tiempo de resolución de un problema por medios determinísticos y por Monte Carlo. . . . .	53
5.2. Ejemplo del direccionamiento de una fuente. Solo se simulan los neutrones emitidos en cierta dirección, y se afecta su peso por un factor geométrico. . . . .	55
6.1. Esquema del modelo simulado en el plano de difracción. . . . .	60
6.2. Intensidad registrada en la muestra para diferentes distancias $L_{FM}$ . . .	61
6.3. Intensidad registrada en la muestra para diferentes distancias $L_{MS}$ . . .	61
6.4. Intensidad registrada en la muestra para diferentes ángulos $2\theta_M$ . . . .	62
6.5. Acuerdo del valor óptimo de $R_V$ entre la Ecuación 6.1 y McStas. . . . .	62
6.6. Esquema modificado del modelo simulado. . . . .	63
6.7. Difractograma de una muestra de Aluminio. . . . .	64
6.8. Detalle del difractograma para el pico de la reflexión (220). . . . .	65
6.9. Comparación de configuraciones con diferentes ángulos $2\theta_M$ . Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti. . . . .	65
6.10. Esquema del modelo simulado de Stress-Spec, en el plano de difracción. .	66
7.1. Modelo del núcleo del <i>RA-10</i> y los canales de extracción de haces. . . .	70
7.2. Modelo de las instalaciones del reactor <i>RA-10</i> . . . . .	71
7.3. Emplazamiento de <i>ANDES</i> y sus componentes en el conducto <i>GT3</i> . . .	73
7.4. Modelo McStas de la geometría simulada en el modo de media resolución. .	75
7.5. Distribución espectral de la corriente promediada sobre la pared del reactor. . . . .	77
7.6. Distribución angular de la corriente promediada sobre la pared del reactor. Donde $p(\Omega) = p(\cos \theta)/2\pi$ , siendo $\theta$ el ángulo medio entre el eje del haz y la trayectoria del neutrón. . . . .	77
7.7. $FWHM_{2\theta}$ para las tres configuraciones preliminares de ANDES. Las líneas corresponden al modelo de Caglioti. . . . .	79
7.8. Resolución para las tres configuraciones preliminares de ANDES. Las líneas punteadas corresponden al requerimiento de cada técnica. . . . .	79
8.1. $FWHM_{2\theta}$ para el modo de alta intensidad. Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti. . . . .	83
8.2. Resolución para el modo de alta intensidad. . . . .	83

8.3. Eficiencia de la fuente (con el filtro de zafiro) y del detector. . . . .	84
8.4. Reflectividad del monocromador de Germanio para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . . . . .	85
8.5. $FWHM_{2\theta}$ para el modo de media resolución. Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti. . . . .	86
8.6. Resolución para el modo de media resolución. . . . .	86
8.7. $FWHM_{2\theta}$ para el modo de alta resolución. Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti. . . . .	89
8.8. Resolución para el modo de alta resolución. . . . .	89
8.9. Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de alta intensidad. Se presenta el flujo de <i>ANDES</i> con y sin filtro de PG. . . .	91
8.10. Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de media resolución. . . . .	92
8.11. Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de alta resolución. . . . .	92
9.1. Intensidades de la reflexión $(0, 0, 1)$ del $LiC_6$ y la $(0, 0, 2)$ del $LiC_{12}$ en función del ciclo de carga y descarga. . . . .	94
9.2. En <i>A</i> y <i>B</i> se muestran el plano y regiones de medición. En <i>C</i> se representan los resultados ya procesados. . . . .	95
9.3. Curvas de resolución angular para el instrumento <i>ErwiN</i> . . . . .	96
9.4. Picos de difracción para <i>ANDES</i> con la configuración de alta intensidad y con la configuración de <i>ErwiN</i> . . . . .	98
B.1. Condición de difracción de Bragg. . . . .	109
B.2. Diferentes geometrías para la condición de difracción de Bragg. . . . .	110
B.3. Coeficientes de atenuación y reflexión para un cristal de <i>Si</i> $(1, 1, 1)$ . . .	111
B.4. Reflectividad máxima de un cristal de <i>Si</i> $(1, 1, 1)$ . . . . .	111
E.1. Transmisión para un filtro de 4 cm de grafito pirolítico. . . . .	117



# Índice de tablas

1.1. Características principales del reactor <i>RA-10</i> . . . . .	3
1.2. Características de los reactores en las principales instalaciones de neutrones. . . . .	5
2.1. Propiedades del neutrón. . . . .	10
2.2. Características de las fuentes moderadas de neutrones. . . . .	14
2.3. Datos resumidos de las principales instalaciones de neutrones - parte I. . . . .	16
2.4. Datos resumidos de las principales instalaciones de neutrones - parte II. . . . .	16
2.5. Datos reportados sobre futuras ampliaciones de las instalaciones. . . . .	18
3.1. Resumen de técnicas de difracción de neutrones. . . . .	33
3.2. Resumen de los requerimientos de cada técnica de difracción de neutrones. . . . .	36
4.1. Comparativa de configuraciones con la misma curva de resolución instrumental. . . . .	43
4.2. Comparación de la configuración de Hewat escalada $K$ veces. . . . .	45
4.3. Comparación de $D2B$ , $D20$ y las configuraciones 1 y 2. . . . .	46
4.4. Comparativa de configuraciones ideales con $2\theta_M = 120^\circ$ . . . . .	47
5.1. Códigos Monte Carlo de trazado de rayos de neutrones. . . . .	57
6.1. Configuración del modelo Stress-Spec. . . . .	67
6.2. Flujo en muestra para las diferentes configuraciones simuladas. . . . .	68
7.1. Características de los haces de neutrones del <i>RA-10</i> en la pared del bunker. . . . .	71
7.2. Parámetros ópticos preliminares y requerimientos básicos de ANDES. . . . .	76
7.3. Flujos simulados en McStas para las configuraciones preliminares de ANDES. . . . .	78
7.4. Resolución instrumental para las configuraciones preliminares de ANDES. . . . .	78
8.1. <i>Performance</i> de la configuración de alta intensidad. . . . .	82
8.2. <i>Performance</i> de las posibles configuraciones de media resolución. . . . .	87
8.3. <i>Performance</i> de las posibles configuraciones de alta resolución. . . . .	88

8.4. Parámetros ópticos de las configuraciones optimizadas. . . . .	90
8.5. <i>Performance</i> de las configuraciones especificadas en la Tabla 8.4. . . . .	91
9.1. Configuraciones principales del instrumento <i>ErwiN</i> . . . . .	96
9.2. Parámetros de <i>performance</i> para el caso de estudio de baterías de Litio. ‡ Con filtro de 6 cm de grafito. † $\Delta_X = 1,05 \Delta d \sqrt{2 \ln 2} I^{0,45}$ donde $\Delta_X$ es la incertidumbre en la posición del pico e $I$ es la intensidad integrada [88]. . . . .	97
A.1. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte I.	101
A.2. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte II.	102
A.3. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte III.	103
A.4. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte IV.	104
A.5. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte V.	105
A.6. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte VI.	106
A.7. Características de los difractómetros de neutrones investigados parte VII.	107

# Índice de símbolos

**ANDES:** Advanced Neutron Diffractometer for Engineering and Science.

**LAHN:** Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.

**FWHM:** Ancho de pico a media altura (*Full Width at Half Maximum*).

$\lambda$ : Longitud de onda.

$h, k, l$ : Índices de Miller de un cristal.

$d_{hkl}$ : Distancia interplanar característica.

$X(h, k, l)$ : Cristal de material  $X$  con el plano  $(h, k, l)$  paralelo a la superficie.

$\theta_B$ : Ángulo de Bragg, entre el haz incidente y el plano sobre el cual incide.

$\theta_M$ : Ángulo de Bragg en el monocromador (ángulo de *take-off*).

$\theta_S$ : Ángulo de Bragg en la muestra.

$\Delta d$ : FWHM de los picos del difractograma en función de  $d_{hkl}$  (FWHM <sub>$d$</sub> ).

$\Delta d/d$ : Resolución instrumental.

$FWHM_{2\theta}$ : FWHM de los picos del difractograma en función de  $2\theta_S$ .

$\Delta Q$ : Rango de intercambio de impulso.

$\phi_S$ : Flujo en muestra.

$L$ : Intensidad integrada en el detector.

$\beta$ : Mosaicidad del cristal monocromador ( $FWHM_{mono}$ ).

$D(\Delta)$ : Distribución angular de orientaciones de un cristal mosaico.

$\alpha_1$ : Divergencia del colimador policromático.

$\alpha_2$ : Divergencia del colimador monocromático (entre monocromador y muestra).

$\alpha_3$ : Divergencia del colimador radial (entre la muestra y el detector).

$L_{FM}$ : Distancia fuente - monocromador.

$L_{MS}$ : Distancia monocromador - muestra.

$L_{SD}$ : Distancia muestra - detector.

$R_V$ : Radio de curvatura vertical del monocromador.

$Q_{Avg}$ : Factor de mérito de Cussen.

$R_0$ : Reflectividad máxima de un cristal.

$G$ : Ganancia de Frankuchen.





# Resumen

Aquí se presenta el diseño de la óptica neutrónica para el difractómetro multi-propósito *ANDES*. Este trabajo se ve motivado por la construcción del reactor *RA-10* en el *Centro Atómico Ezeiza* y el *LAHN - Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones*, que permitirá explotar los haces de neutrones provistos por el reactor para investigación básica y aplicaciones tecnológicas.

El proceso de diseño involucró un análisis de las técnicas analíticas que la comunidad científica local desea emplear, y la identificación de los requerimientos instrumentales que permitan llevar adelante dichas técnicas. En base a un relevamiento de instrumentos de otros laboratorios y a un estudio de la óptica neutrónica, se propusieron tres configuraciones preliminares capaces de desarrollar un amplio abanico de técnicas.

En segunda instancia, se abordó la optimización de cada configuración. En este campo se realizó un estudio bibliográfico más profundo de los modelos analíticos disponibles y se propuso la inclusión de nuevos parámetros a la metodología. En particular se contemplaron los efectos cristalográficos del monocromador, la eficiencia de la fuente y del detector.

Por otro lado, se encaró el estudio y aprendizaje del *software* McStas. Como parte del proceso de validación del código, se simularon diversas geometrías instrumentales basadas en modelos analíticos y también en el instrumento de referencia *Stress-Spec*. Luego, se utilizó esta herramienta para evaluar las configuraciones de *ANDES*.

Como resultado de este proceso, se obtuvo un difractómetro con diseño modular que permitirá desarrollar una variedad de técnicas de difracción con una *performance* comparable a la de otros instrumentos de laboratorios reconocidos.

**Palabras clave:** DIFRACCIÓN, DIFRACTÓMETRO, ÓPTICA NEUTRÓNICA, NEUTRONES, LAHN, ANDES



# Abstract

This work approaches the design of *ANDES* neutron optics, a multi-purpose diffractometer of the *Argentinean Neutron Beam Laboratory - LAHN*. This facility will be placed in the *Ezeiza Atomic Center* and the neutron source will be the *RA-10* research reactor. *LAHN* will allow the exploitation of its neutron beams for basic research and technological applications.

The design process involved an analysis of the diffraction techniques that the local scientific community wishes to employ and the identification of the instrumental requirements that allow these techniques to be carried out. Based on a survey of instruments from other laboratories and a study of neutron optics, three preliminary configurations capable of developing a wide range of techniques, were proposed.

Later, the optimization of each configuration was addressed. A more in-depth bibliographical study of the analytical models available was carried out and the inclusion of new parameters to the methodology was proposed. In particular, the crystallographic effects of the monochromator and the source and detector efficiency.

Also, the implementation of *McStas* was addressed. As part of the validation process, various instrumental geometries based on analytic models were simulated. The instrument *Stress-Spec* was also modeled to contrast simulated and experimental data. Then, this tool was used to evaluate the *ANDES* configurations.

As a result of this process, a diffractometer with a modular design was obtained. *ANDES* will be capable of carrying out a variety of diffraction techniques with performance comparable to that of other instruments of reknown laboratories.

**Keywords:** DIFFRACTION, DIFFRACTOMETER, NEUTRON OPTICS, NEUTRONS, LAHN, ANDES



# Capítulo 1

## Introducción

*“Research is what I’m doing when I don’t know what I’m doing.”*

— Wernher von Braun

### 1.1. Motivación

Las técnicas de dispersión de neutrones son una de las herramientas experimentales más poderosas en la actualidad, y resultan complementarias a otras técnicas comúnmente difundidas. Esto se debe a las propiedades únicas que tiene el neutrón como partícula de prueba.

Su rango de aplicación involucra tanto la investigación básica como la aplicada. Dentro de estos campos hay una gran lista de disciplinas en las cuales se aplican las técnicas en cuestión, por ejemplo la ciencia de materiales, la ciencia y tecnología de la materia condensada, arqueología, biología, medicina, etc.

Estas actividades experimentales se llevan a cabo principalmente en grandes instalaciones multiusuario como pueden ser: *FRM2 - Heinz Maier-Leibnitz Zentrum*, *Paul Scherrer Institute*, *Institut Laue Langevin*, *ISIS - Rutherford Appleton Laboratory*.

Actualmente, en Argentina, la *Comisión Nacional de Energía Atómica* está construyendo el reactor multipropósito *RA-10* en el *Centro Atómico Ezeiza* [1]. Asociado a esta instalación se encuentra el Proyecto *LAHN - Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones* - con la finalidad de aprovechar los haces provenientes del reactor con fines científicos y tecnológicos.

## 1.2. Reactor Argentino *RA-10*

Este proyecto nace en el año 2010 con la firma presidencial de *CNEA* en la Resolución n° 200/10, dando comienzo al proyecto: *Diseño, Construcción y Puesta en Marcha de un Reactor Nuclear Argentino Multipropósito - RA-10*. Esta instalación tendrá tres objetivos principales:

- Aumentar la producción de radioisótopos para proveer la demanda nacional y regional.
- Desarrollar ensayos de nuevos combustibles y materiales nucleares mediante una instalación de irradiación.
- Producir haces intensos de neutrones para proveer al sistema científico-tecnológico nacional de técnicas neutrónicas avanzadas.

Luego de la conclusión de la etapa de diseño, con más de 1 000 000 de horas hombre invertidas, más de 10 000 documentos técnicos generados y la obtención de las licencias de construcción y ambiental, se dio lugar a la licitación de la obra civil. Su construcción se inició en el año 2016 en el Centro Atómico Ezeiza, previéndose la puesta en marcha para el segundo semestre de 2020 [1].

Según el estado del proyecto, actualizado a Diciembre 2017, se contaba con un avance total acumulado de 40 % [1]. Algunos hitos alcanzados hasta ese momento eran:

- Finalización de la etapa de diseño.
- Obtención de la Licencia de Construcción, otorgada por la Autoridad Regulatoria Nuclear.
- Obtención del certificado de aptitud ambiental, otorgado por el Organismo para el Desarrollo Sustentable de la Provincia de Buenos Aires.
- Inicio de la etapa de construcción.
- Licenciamiento del primer grupo de profesionales que integrarán el plantel de operación.

Cuando el reactor se encuentre completamente operativo, tendrá la capacidad de abastecer el 100 % del consumo interno de radiofármacos y buena parte de la demanda de América Latina. Esto permitirá además, el oportuno reemplazo del reactor *RA-3*, actualmente utilizado a tales fines [1].

Por otro lado, las instalaciones del proyecto también serán utilizadas para la formación de recursos humanos y para realizar tareas de investigación, apuntando a la conformación de un polo regional en ciencia y tecnología.

Con tales fines, el *RA-10* contará con 8 haces de neutrones, 4 fríos y 4 térmicos. La mitad de estos haces serán conducidos por guías de neutrones hacia un *hall* de haces, con amplio espacio para la instalación de variados instrumentos. La otra mitad estará disponible en el *hall* del reactor, sala adyacente al blindaje del núcleo [2]. En la Tabla 1.1 se pueden ver algunas características del reactor *RA-10* y sus haces [3] [4].

Reactor de investigación multipropósito	
Tipo de reactor	Pileta abierta
Potencia	30 MW
Combustible	MTR - $U_3Si_2$ en Al ( $\sim 20\%$ $^{235}U$ )
Moderador y refrigerante	Agua liviana ( $H_2O$ )
Reflector	Agua pesada ( $D_2O$ )
Ciclo de operación	Continuo de 26 días
Tipo de fuente fría	Deuterio criogénico ( $D_2$ )
Haces fríos	$> 5 \times 10^9 \frac{n}{cm^2 seg}$ (Hall de guías)
	$> 1 \times 10^{10} \frac{n}{cm^2 seg}$ (Hall de reactor)
Haces térmicos	$> 2 \times 10^9 \frac{n}{cm^2 seg}$ (Hall de guías)
	$> 2 \times 10^{10} \frac{n}{cm^2 seg}$ (Hall de reactor)

**Tabla 1.1:** Características principales del reactor *RA-10*.

### 1.3. Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

El proyecto consiste en el diseño e implementación de un *Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones - LAHN* - con el objeto de cumplir con uno de los propósitos principales del Reactor *RA-10*: proveer haces de neutrones térmicos y fríos para aplicaciones en ciencia y tecnología [5].

Este laboratorio está siendo proyectado con el espíritu de las llamadas *Grandes Instalaciones Experimentales*, es decir, como un laboratorio abierto y provisto de un conjunto de instrumentos de última generación que permita explotar las capacidades ofrecidas y que provea a la comunidad científico-tecnológica, a la industria y, por supuesto, a la Comisión de Energía Atómica de herramientas de altísimo impacto para el estudio de materiales, materia condensada, piezas industriales, muestras biológicas, fármacos, y muchas otras aplicaciones.

Los países científicamente más desarrollados cuentan con un alto aporte de estas técnicas al desarrollo científico y tecnológico, producto del esfuerzo y las inversiones realizadas.

La investigación con técnicas neutrónicas se puede clasificar dentro de lo que se conoce como *Big Science*. Esto se debe a que hacen falta instalaciones muy específicas, como un reactor nuclear de investigación, que por su complejidad y costo no están al alcance de todos los países e instituciones.

En la Tabla 1.2 se presenta una comparación de los principales reactores que actúan como fuente de neutrones para instalaciones experimentales similares al proyecto *LAHN*. Cabe destacar que el reactor del *ILL* es el de mayor flujo en el mundo, mientras que los reactores *FRM-II* y *OPAL* también son referentes mundiales por sus instalaciones de última generación.

Con el panorama actual, se presenta la gran oportunidad de contar con una instalación de clase mundial y pionera en Latinoamérica. Esto va a permitir dar un gran salto cualitativo en las capacidades experimentales de toda la región.

El proyecto prevé la instalación de 14 instrumentos de última generación en su fase final. La etapa inicial consiste en la implementación de 2 equipos en el hall del reactor *RA-10*. Éstos son: *ASTOR*, un tomógrafo de neutrones fríos, y *ANDES*, un difractómetro multipropósito de neutrones térmicos, optimizado para la determinación de tensiones internas.



Reactor	ILL	FRM-II	OPAL	RA-10
Potencia [ $MW$ ]	57	20	20	30
Enriquecimiento $^{235}U$ [%]	93	93	20	20
Flujo térmico máximo [ $\frac{n}{cm^2s}$ ]	$1,5 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{14}$	$4 \times 10^{14}$
Flujo frío promedio [ $\frac{n}{cm^2s}$ ]	$4 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$
Moderador frío	$D_2$ líq.	$D_2 + 5\%H_2$ líq.	$D_2$ líq.	$D_2$ líq.
Temperatura del moderador frío [ $K$ ]	25	25	23	23

**Tabla 1.2:** Características de los reactores en las principales instalaciones de neutrones.

## 1.4. Contexto Científico Argentino

En Argentina existe una amplia experiencia en el empleo de las técnicas de difracción. Los investigadores nacionales emplean, principalmente, la difracción de Rayos  $X$  de laboratorio y de electrones, pero también se cuenta con vasto conocimiento en el empleo de radiación de sincrotrón y neutrones. Ejemplo de esto se ve en el relevamiento del año 2011 sobre de usuarios argentinos en el *LNLS* (Brasil), que mostró que entre 1997 y 2011 pasaron por ese centro unos 200 usuarios argentinos, de los cuales casi un 60 % emplearon técnicas de difracción (polvos y de bajo ángulo) y produjeron un total de 290 artículos [6].

La Asociación Argentina de Cristalografía [7] nuclea a muchos usuarios locales que aplican diversas técnicas (medición de textura cristalográfica, tensiones internas, resolución y cuantificación de fases cristalinas, etc.) en campos tan variados como la ciencia de materiales, biología, geología, etc..

El sistema científico-tecnológico nacional ha invertido en equipamiento de difracción de Rayos  $X$  en varios centros de investigación del país [6], lo que prueba el crecimiento de este campo. A su vez, se ha creado un Sistema Nacional de Rayos  $X$  (*SNRX*) como una iniciativa del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, conjuntamente con el Consejo Interinstitucional de Ciencia y Tecnología. Esto tiene como propósito optimizar el funcionamiento y prestación de servicios de los equipos de Rayos  $X$  que se encuentren instalados en instituciones del sistema académico y científico argentino [8]. En la Figura 1.1 se puede observar su distribución regional [9].



**Figura 1.1:** Distribución de equipos de Rayos  $X$  asociados al *SNRX*.

## 1.5. Tareas involucradas en el diseño de ANDES

Con la finalidad de obtener un mejor aprovechamiento del instrumento *ANDES* - *Advanced Neutron Diffractometer for Engineering and Science*, dada la alta demanda de un difractómetro y a la gran variedad de técnicas posibles en las cuales emplearlo, se busca lograr una instalación de carácter multipropósito.

Este diseño involucra la identificación de los requerimientos científicos de cada aplicación, la definición de figuras de mérito y su posterior evaluación a través de simulaciones de Montecarlo. Así se buscan especificar los componentes ópticos para lograr las configuraciones óptimas según cada tipo de estudio.

Dado que el diseño de un instrumento de estas características es una tarea compleja y debe cumplir con los requerimientos científicos, se debe encarar la problemática con una metodología analítica. Con tal fin se establecen objetivos particulares que guían el proceso de diseño. Entre estos se encuentran:

- Relevamiento de instrumentos de referencia.
- Estudio de las bases de la óptica neutrónica para un difractómetro.
- Definición de los parámetros ópticos y geométricos principales.
- Definición de las configuraciones iniciales para los diversos modos de operación, basados en el estudio previo de instalaciones neutrónicas.
- Familiarización con el código McStas y modelado de instrumentos.
- Validación del código con modelos teóricos de la óptica neutrónica.
- Modelado del difractómetro Stress-Spec y validación de simulaciones con mediciones reportadas en bibliografía.
- Análisis de performance de la configuraciones preliminares de ANDES.
- Desarrollo de una metodología de optimización de parámetros ópticos.
- Estudio del corte del cristal monocromador y sus reflexiones.
- Definición de las configuraciones finales y evaluación de performance.
- Análisis del caso científico de baterías de Litio.



# Capítulo 2

## Haces y Laboratorios de Neutrones

*“The statistics and spins of the lighter elements can only be given a consistent description if we assume that the neutron is an elementary particle.”*

— James Chadwick

### 2.1. Propiedades de los Neutrones

El neutrón fue inicialmente descubierto en 1932 por el ganador del premio Nobel de Física de 1935, James Chadwick [10] [11] [12]. En 1936 von Halban y Preiswerk por un lado [13] y Mitchell y Powers por otro [14], comprobaron la difracción de neutrones con una longitud de onda de de Broglie comparable con las distancias interatómicas de una muestra cristalina. En 1939 Halpern y Johnson publicaron las bases de la teoría de *scattering* magnético [15].

Desde estos primeros estudios, las técnicas de dispersión de neutrones se han ido desarrollando hasta la actualidad, en donde su uso se encuentra difundido extensivamente en una gran variedad de disciplinas científicas. Tal es la importancia de estas técnicas que en el año 1994 se entregó el premio Nobel a Shull y a Brockhouse por sus contribuciones en las técnicas de difracción y espectrometría de neutrones respectivamente [16].

Si bien la difracción de Rayos  $X$  es la técnica más popularizada actualmente, el neutrón posee ciertas propiedades que lo hacen único como partícula de prueba. Algunas de estas propiedades se presentan a continuación y en la Tabla 2.1 [17].

Propiedades	Valores
Tiempo de vida media ( $\tau$ )	886 <i>seg.</i>
Masa en reposo ( $m_n$ )	$1,67495 \times 10^{-24} g$
Spin	$\frac{1}{2}$
Momento magnético ( $\mu_n$ )	$-1,913 \mu N$
Carga	0

**Tabla 2.1:** Propiedades del neutrón.

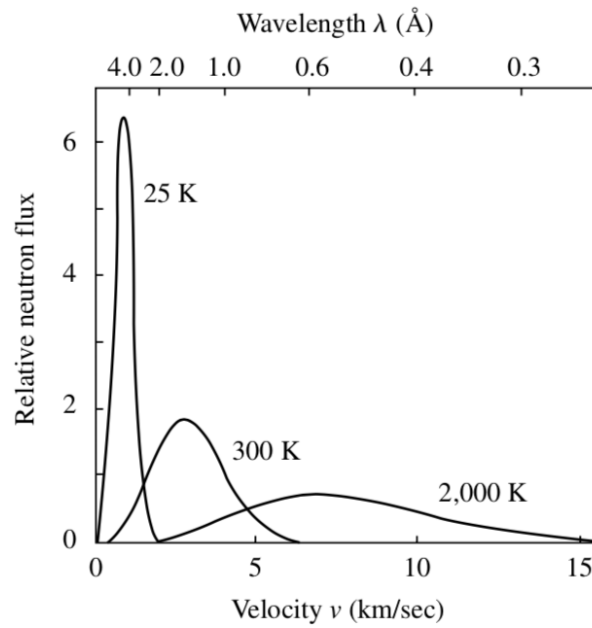
- El neutrón es una partícula nuclear, que en su estado libre decae naturalmente según la Ecuación 2.1.

$$n \rightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}_e \quad (2.1)$$

- Su masa en reposo ( $m_n$ ) es relativamente grande y levemente mayor a la del protón. Esto tiene implicancias en varios aspectos. Desde el punto de vista de su generación, los neutrones energéticos producidos por fisión o *spallation* (ver Sección 2.2) pueden ser moderados por medio de colisiones con átomos de similar masa, como por ejemplo Hidrógeno o Deuterio. El resultado de esta moderación es una distribución energética Maxwelliana, con velocidad promedio determinada por la temperatura del medio moderador [18], ver Figura 2.1 [17].

En el caso de un moderador a temperatura ambiente, estos neutrones *térmicos* poseen una longitud de onda similar a las distancias interatómicas ( $\sim 1,8 \text{ \AA}$ ) y una energía similar a las excitaciones elementales en los sólidos ( $\sim 25 \text{ meV}$ ). De esta forma se pueden utilizar para obtener información de la estructura y dinámica de los materiales (ver capítulo 3).

- Tiene carga eléctricamente neutra. La carga eléctrica neutra tiene como efecto que el neutrón no interactue de forma Coulombiana con la nube electrónica, sino que lo hace directamente con el núcleo por medio de la fuerza nuclear fuerte. Esta es de muy corto alcance ( $\sim 10^{-13} \text{ cm}$ ) y mucho menor que la longitud de onda de los neutrones ( $\sim 10^{-10} \text{ cm}$ ), lo que permite considerar la interacción de forma puntual e isotrópica [18]. Gracias a esto, no existe una dependencia entre la intensidad del haz difractado y el ángulo de dispersión, contrariamente a lo que sucede en un experimento de difracción de Rayos *X* donde esta intensidad decae fuertemente con el ángulo de dispersión.

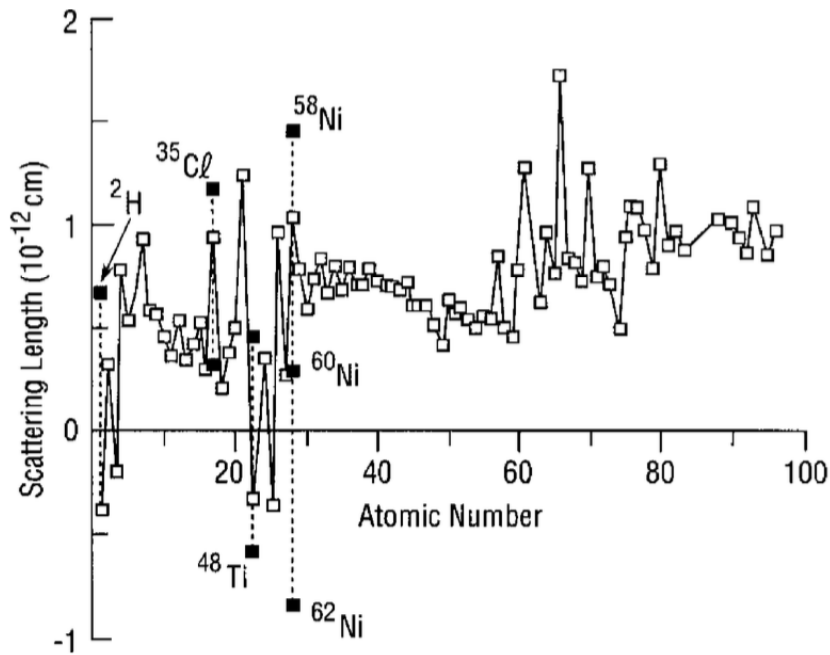


**Figura 2.1:** Distribución de neutrones moderados para distintas temperaturas del medio moderador.

Otra implicancia de la carga eléctrica neutra es que el neutrón interactúa muy poco con la materia. Por esta razón, tiene un gran poder de penetración y permite estudiar muestras dentro de diversos tipos de entornos de muestra (criostatos, imanes, hornos, celdas de presión, etc.). Esto también posibilita realizar mediciones sobre piezas voluminosas, sin necesidad de cortar o modificar la pieza para su medición. Otra consecuencia de la baja interacción es que la información que se obtiene de las mediciones no resulta superficial, sino volumétrica.

- Tiene un momento magnético no nulo. Esto permite la dispersión de neutrones por estructuras o gradientes magnéticos a través de la fuerza electromagnética. La utilización de neutrones no polarizados permite conocer la periodicidad y magnitud del orden magnético. Por otro lado, los neutrones polarizados revelan la dirección de los momentos magnéticos atómicos.
- La sección eficaz de interacción  $\sigma$  para neutrones (una medida de la probabilidad de interacción) no presenta una dependencia con el número atómico, sino que presenta gran variabilidad, incluso entre isótopos (Ver Figura 2.2) [19].

Esta particularidad permite estudiar muestras con elementos livianos, como el Hidrógeno, y obtener buen contraste frente a elementos más pesados. Incluso se logra buen contraste entre elementos muy cercanos en la tabla periódica, lo que resultan prácticamente imposible con Rayos  $X$ . También se pueden realizar estudios de contraste con sustitución isotópica, como con el caso del Hidrógeno y el Deuterio.



**Figura 2.2:** Longitud de *scattering* coherente  $b$  según el número atómico ( $\sigma = 4\pi b^2$ ).

## 2.2. Fuentes de neutrones

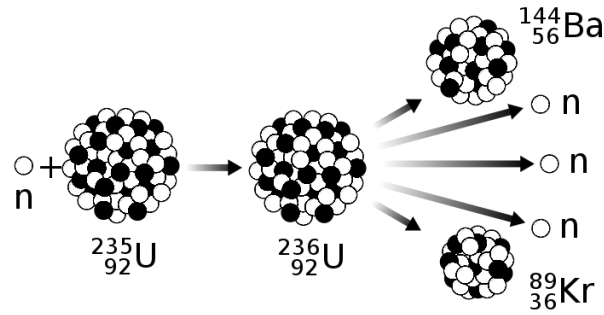
Las principales desventajas del uso de neutrones provienen, principalmente, de la poca disponibilidad y la baja intensidad de sus fuentes comparado con las fuentes de radiación electromagnética. Sin embargo, las propiedades comentadas previamente compensan esto y convierten a las técnicas neutrónicas en herramientas fundamentales para muchas disciplinas del campo de la ciencia.

En la actualidad existen dos tipos de fuentes con flujos adecuados para suministrar neutrones a un conjunto de instalaciones experimentales de *scattering*, y se basan en dos principios físicos diferentes [20]. Estos son:

- Reacción de fisión del  $^{235}\text{U}$  en un reactor nuclear, ver Figura 2.3 [21]. La primera fuente de este tipo fue el reactor *CP-1* de Chicago y entró en criticidad en 1942. Su utilización principal fue el estudio de materiales con la finalidad de desarrollar nuevos reactores y armamento nuclear.

La generación actual de reactores de mayor flujo cuenta con el *High Flux Isotope Reactor* en *Oak Ridge National Laboratory* [22] y el *High Flux Reactor* en el *Instituto Laue Langevin* [23]. Estos cuentan con un flujo máximo de  $\sim 10^{15} \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ .



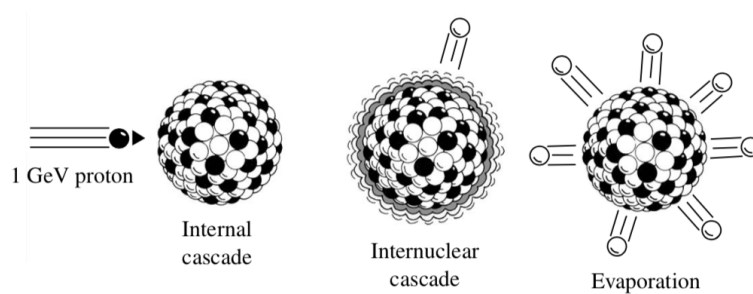


**Figura 2.3:** Esquema de la reacción de fisión.

- Reacción de *spallation* por el bombardeo de un blanco pesado ( $U$ ,  $W$ ,  $Ta$ ,  $Pb$ ,  $Hg$ ) con protones de altas energías, ver Figura 2.4 [17]. Este tipo de fuentes tienen como antepasado a los aceleradores lineales de electrones, que generan neutrones por la reacción de foto-fisión. Si bien el principio físico es diferente, esta tecnología fue la que inició el desarrollo de la instrumentación y técnica de tiempo de vuelo aplicada en las fuentes de *spallation*.

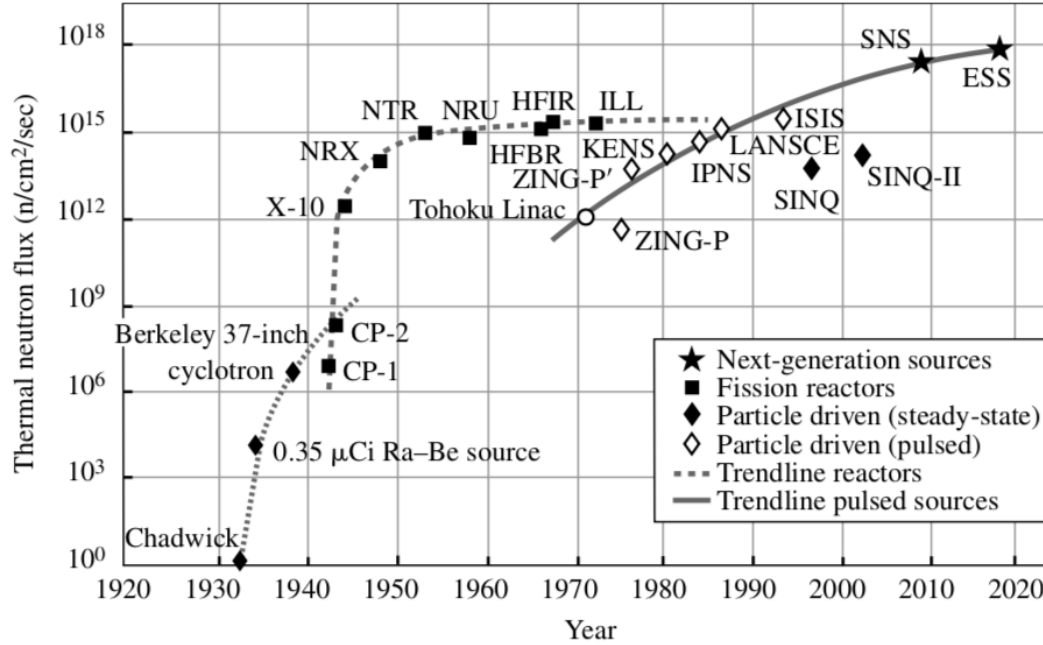
Los investigadores en Argonne - E.E.U.U. y en Tsukuba - Japón fueron los pioneros en el desarrollo de las fuentes de *spallation*. La primer instalación de media intensidad de este tipo fue *ISIS* [24] y se construyó en 1984 en el *Rutherford Appleton Laboratory*. Por otro lado, las fuentes en *SNS* [25] y *J-PARC* [26] son las que cuentan, hasta ahora, con la última generación de aceleradores para esta aplicación.

En la actualidad, este tipo de fuentes producen pulsos superiores a  $10^{15}$  neutrones, con un ancho de  $1\mu s$  y una frecuencia de  $10 - 50\text{ Hz}$ . En general, el promedio temporal de estas fuentes resulta de menor intensidad que una fuente continua en un reactor, pero la alta intensidad en el pico del pulso y el uso de la técnica de tiempo de vuelo (*TOF*) permite un uso más eficiente del haz [27].



**Figura 2.4:** Esquema de la reacción de *spallation*.

En la Figura 2.5 se observa la evolución temporal de ambos tipos de fuentes. Puede verse claramente que la tecnología de fisión llegó a un límite tecnológico en cuanto a la intensidad máxima del flujo neutrónico, mientras que las fuentes de *spallation* muestran una tendencia creciente. Esto se debe a que el límite tecnológico para la extracción de calor imposibilita el incremento de la densidad de potencia en el núcleo del reactor nuclear [17][19].



**Figura 2.5:** Evolución histórica de las fuentes de neutrones.

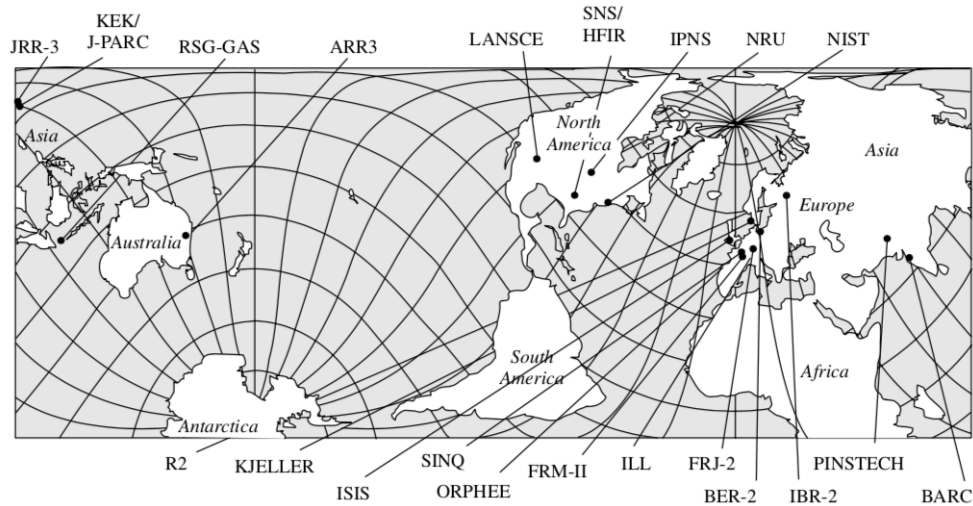
Cada fuente, independientemente de su tipo, alimenta múltiples instrumentos que requieren neutrones de diferentes rangos energéticos, ver Tabla 2.2 [17]. Tanto los reactores de fisión como las fuentes de *spallation* generan neutrones de alta energía ( $\sim MeV$ ) que luego deben ser moderados a menores energías, para ser transportados y utilizados en los distintos instrumentos.

Tipo de moderador	Energía [ $meV$ ]	$\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	Moderador
Frío	0,1 – 10	3 – 30	$D_2$ , $H_2$ ( $\sim 20 K$ )
Térmico	5 – 80	1 – 4	$D_2O$ , $H_2O$ ( $\sim 300 K$ )
Caliente	80 – 500	0,4 – 1	Grafito ( $\sim 2000 K$ )

**Tabla 2.2:** Características de las fuentes moderadas de neutrones.

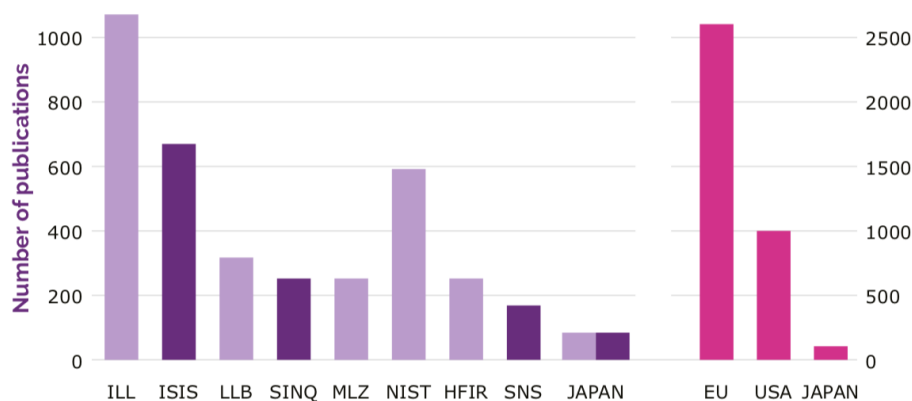
## 2.3. Contexto Internacional

El tipo de fuentes mencionadas en la sección anterior se encuentran en grandes laboratorios que cuentan con una gran variedad de instrumentos asociados. En la Figura 2.6 se puede observar un mapa con la distribución geográfica de estas instalaciones [17].



**Figura 2.6:** Distribución mundial de las fuentes de neutrones.

Queda claro que existe una gran concentración de fuentes en el hemisferio norte, en particular, en Europa. Esta comunidad es la que resulta la más prolífica científicamente y más abierta al intercambio. Prueba de esto son el número de publicaciones generadas, ver Figura 2.7 [28]. Cabe destacar que los laboratorios europeos es donde la mayoría de los científicos argentinos realizan sus mediciones. Por estos motivos es que la información detallada en esta sección se basa principalmente en instalaciones europeas. En las Tablas 2.3 y 2.4 se presenta un resumen de las principales fuentes de esta región y sus características [28].



**Figura 2.7:** Publicaciones integradas entre 2008 y 2014, según laboratorio y región. En lila se ven las fuentes basadas en reactores y en violeta las basadas en *spallation*.

Instalación	Potencia [ $MW$ ]	Instrumentos	Experimentos anuales
<i>ILL</i>	57	49	$\sim 800$
<i>ISIS</i>	0,2	31	$\sim 400$
<i>LLB</i>	14	25	$\sim 420$
<i>FRM-II</i>	20	34	$\sim 400$
<i>BER-II</i>	10	19	$\sim 170$
<i>SINQ</i>	1	22	$\sim 450$

**Tabla 2.3:** Datos resumidos de las principales instalaciones de neutrones - parte I.

Instalación	Inicio de operación	Fin de operación	Costo de operación [ $M\text{€}$ ]	Costo de reemplazo [ $M\text{€}$ ]
<i>ILL</i>	1971	$\geq 2030$	95	2000
<i>ISIS</i>	1984	—	62	800
<i>LLB</i>	1981	2020	30	500
<i>FRM-II</i>	2004	$\geq 2044$	55	600
<i>BER-II</i>	1973	2019	22	400
<i>SINQ</i>	1996	—	30	1000

**Tabla 2.4:** Datos resumidos de las principales instalaciones de neutrones - parte II.

Como se puede ver en la información presentada, el *ILL* es sin duda la instalación más productiva a nivel científico y se espera que lo continúe siendo hasta que la *ESS* - *European Spallation Source* - se encuentre completamente operativa.

Tomando en cuenta el cierre programado de muchas instalaciones en la próxima década, se debe destacar la gran importancia que tiene la actualización, ampliación y extensión de vida de las instalaciones que están operativas. Por este motivo, varias de estas instituciones ya cuentan con planes de acción para su futuro próximo. A continuación se presenta una breve descripción de estos planes.

- **Intitute Laue Lagevin - ILL:** Esta instalación cuenta con la fuente de neutrones basada en un reactor de fisión más intensa del mundo. Se encuentra en el *European Photon and Neutron Science Campus* en Grenoble, Francia.

Desde el año 2000 se lleva a cabo el programa *Millenium*, que consiste en la actualización de muchos de los instrumentos instalados. Este programa invirtió 60 M€ y logró aumentar la producción de datos en un factor  $\sim 30$ , demostrando así la importancia de una constante actualización y mejora de los instrumentos [28]. Esto es de vital importancia para que el *ILL* logre mantener su rol de punta entre las instalaciones de neutrones, sobre todo tomando en cuenta que no se cree posible adicionar nuevos instrumentos.

Si bien el reactor entró en operación en 1971, dada la importancia de esta instalación, se desea mantener en operación hasta que la *ESS* esté completamente operativa. Esto va a requerir una serie de tareas de monitoreo y mantenimiento adicionales para extender su vida que se estima en un costo de  $\sim 10$  M€ anuales [28].

- **ISIS:** Esta instalación es una fuente de *spallation* que se encuentra en el *Rutherford Appleton Laboratory* en Oxfordshire, Reino Unido. Esta instalación también produce muones, y es una de las cuatro instalaciones en el mundo con esta capacidad.

El acelerador de esta fuente ya se encuentra superado por la nueva generación de aceleradores utilizados en *SNS* y *J-PARC*, por este motivo ya se cuentan con planes para su modernización. En una primera fase se considera actualizar el acelerador y el blanco, pero haciendo uso de las mismas instalaciones. A su vez se podrían adicionar 7 instrumentos. En una segunda fase, ya planeada, se reconstruiría toda la instalación en etapas hasta una potencia superior a 1 MW. En esta nueva instalación se podrían instalar 17 nuevos instrumentos [28].

- **FRM-II:** Es la fuente europea más reciente y se basa en un reactor de fisión. Se encuentra administrado por la *Technische Universität München* en su campus de Garching - Munich, Alemania. Cuenta con una variedad de instrumentos y haces de primera clase mundial. También puede actuar como una fuente de positrones y cuenta con instalaciones de producción de isótopos, de irradiación y de análisis por activación neutrónica, entre otras cosas. Cuenta con la capacidad de adicionar 9 instrumentos con la extensión del hall de guías actual y con la construcción de un segundo hall [28].

- **SINQ:** Es una fuente continua de neutrones basadas en el concepto de *spallation* y es alimentada por el acelerador de protones *High Intensity Proton Accelerator - HIPA*. Se encuentra en el *Paul Scherrer Institut* radicado en Villigen, Suiza. Esta fuente también provee los haces más intensos de muones hasta hoy disponibles. Con la adición de un segundo hall instrumental se podrían agregar 7 nuevos instrumentos de primer nivel mundial [28].

La situación hasta aquí planteada alienta la construcción de nuevas fuentes que compensen tanto el aumento en la demanda, como la disminución en la oferta de instalaciones de técnicas neutrónicas. Durante los últimos 10-15 años solo se instalaron cuatro nuevas fuentes: *Spallation Neutron Source*, *FRM-II*, *J-PARC* y *OPAL*. Solo dos de estas fuentes se encuentran fuera de la región Europa/E.E.U.U., y una de ellas en el hemisferio sur.

Por otro lado, hace algunos años la comunidad europea de usuarios y desarrolladores se embarcó en la gran tarea de diseñar y construir la nueva fuente *European Spallation Source* de 5 MW en Lund, Suecia. Al finalizar la obra, esta instalación será la fuente más intensa de neutrones hasta ahora construida. Los planes actuales (Fase 1) consideran una explotación de solo el  $\sim 50\%$  de la capacidad de su blanco de *spallation*.

En la actualidad, la *ESS* cuenta con la posibilidad de adicionar, a los 22 instrumentos ya planeados (Fase 1), 13 nuevos equipos con haces convencionales (Fase 2). Si además se emplean sistemas de guías de neutrones similares a los empleados en *ILL*, se podrían agregar otros 10 instrumentos (Fase 3) [28]. En la Tabla 2.5 se resumen algunos datos reportados sobre la ampliación de las instalaciones mencionadas previamente [28].

Instalación	ESS (Fase 2)	ESS (Fase 3)	FRM-II	SINQ
Instrumentos adicionales	13	10	9	7
Construcción	2031 – 2037	2037 – 2042	2030 – 2034	2030 – 2036
Inversión [M€]	208	160	72	84
Costos adicionales de operación [M€]	29	22	20	16

**Tabla 2.5:** Datos reportados sobre futuras ampliaciones de las instalaciones.

Pensando en un futuro más lejano, ya se consideran algunas opciones para complementar el funcionamiento de la *ESS*. Las posibilidades más realistas, con los desarrollos actuales, son [28]:

- Instalación de tres nuevas fuentes de *spallation* de  $500\text{ kW}$ , con  $\sim 20$  instrumentos en cada una, distribuidas en diferentes regiones de Europa. Estas instalaciones contarían con fuentes diferentes, una de ellas en el rango térmico y epitérmico, otra en el rango frío y ultra-frío y la tercera con un ancho de pulso intermedio entre el pulso corto de *ISIS* y el pulso largo de *ESS*. Este tipo de instalación costaría  $\sim 600\text{ M€}$  cada una, con un costo operativo de  $\sim 55\text{ M€}$  anuales.
- Desarrollo de fuentes basadas en la interacción de deuterones sobre láminas de metales livianos como *Li*, *Be* y  $^{11}\text{B}$ . Actualmente se están realizando estudios de factibilidad y desarrollo de prototipos en el marco del proyecto *High Brilliance Neutron Source* en Jülich, Alemania [29]. La idea detrás de este concepto es lograr optimizar el blanco con el moderador y la óptica neutrónica. Esto permitiría una optimización y reducción de costos de la instalación. Se estima que su instalación rondaría los  $\sim 200 - 500\text{ M€}$  y su costo operativo unos  $\sim 25\text{ M€}$  anuales.





## Capítulo 3

# Difracción de neutrones en muestras tipo polvos

*“As time went on there was a growing confusion about how these things really behaved - waves or particles, particles or waves? Everything looked like both.”*

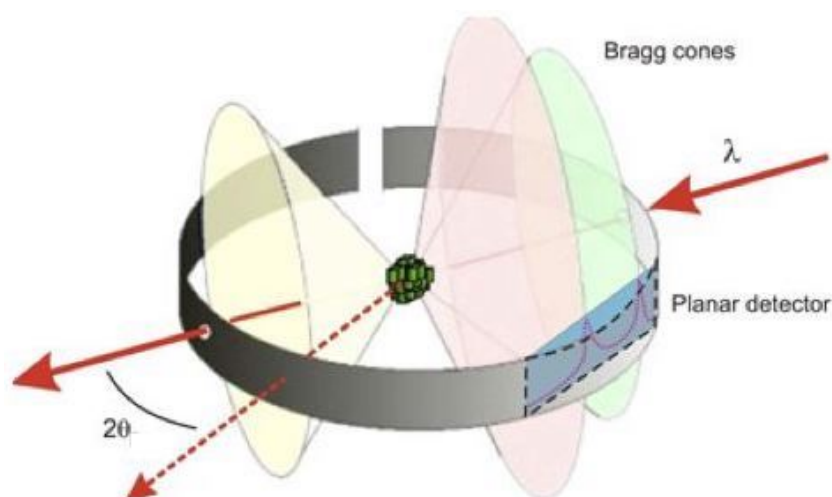
— Richard Feynman

### 3.1. Introducción

Luego del descubrimiento de la difracción de Rayos  $X$  en monocristales, en 1916 Debye y Scherrer [30] y Hull en 1917 [31] demostraron que es posible obtener un patrón característico de difracción con muestras en polvo [17]. Como su nombre lo indica, esta técnica se utiliza principalmente para estudiar pequeñas muestras en forma de polvos, constituidas por un gran número de cristales microscópicos presentes en todas las orientaciones posibles.

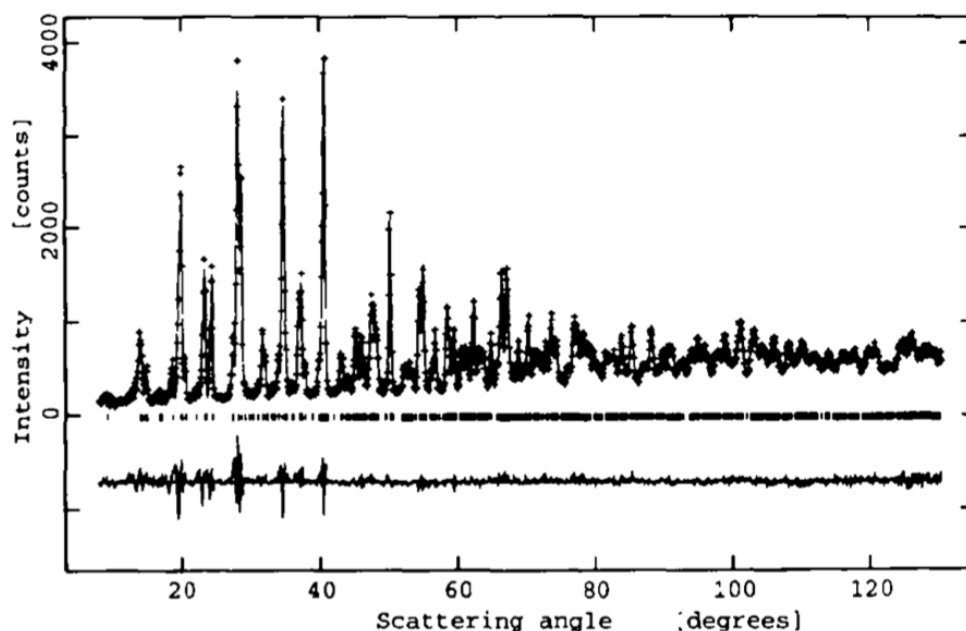
En la Figura 3.1 se puede observar como un haz de neutrones monocromáticos, de longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre la muestra a estudiar [9]. Los pequeños cristales de esta muestra contienen planos cristalinos capaces de dispersar los neutrones en direcciones bien definidas. En este caso, los neutrones son dispersados en una serie de superficies cónicas llamadas *conos de Bragg*. La posición de los máximos de difracción se puede describir por la Ecuación 3.1, donde  $d$  es la distancia interplanar característica del plano en el que incide el haz,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de incidencia y  $n$  es un número entero que representa el orden de la reflexión.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \tag{3.1}$$



**Figura 3.1:** Esquema de difracción y conos de Bragg.

La ubicación correcta de un banco detector, como se observa en la Figura 3.1, permite registrar los neutrones difractados en función de la posición. Los puntos del detector que intersectan los conos de Bragg registrarán un mayor número de neutrones, dando origen a los llamados *picos de difracción*. El perfil de *Intensidad vs. ángulo de dispersión* así obtenido constituye un *difractograma*. En la Figura 3.2 se puede observar un ejemplo de esto [32].



**Figura 3.2:** Ejemplo de un patrón de difracción de  $YBa_2Cu_3O_7$

Un patrón de difracción guarda mucha información de la muestra, y según el tipo de análisis que se le practique, se pueden caracterizar diferentes aspectos del material. A continuación se listan una serie de ejemplos.

- La determinación de las intensidades y los ángulos de los picos de difracción permiten identificar y/o caracterizar las fases cristalinas que componen la muestra. Con la aplicación de ciertos métodos matemáticos es posible incluso “resolver” la estructura cristalina de materiales desconocidos, es decir, desentrañar el arreglo cristalino en que están organizados los átomos a escala atómica [33].
- Un análisis detallado de la forma de los picos permite además cuantificar el tamaño promedio de los granos que componen el polvo, el nivel de deformación interna y la densidad de defectos cristalinos dentro de estos granos [34].
- Al estudiar las intensidades relativas de los picos, para muestras sólidas policristalinas (aglomeración de cristales microscópicos), se pueden determinar ciertas orientaciones preferenciales de dichos cristales, efecto conocido como *textura cristalográfica* [35].
- El análisis de la posición y el corrimiento de los picos de difracción respecto a un patrón, permite cuantificar las tensiones internas residuales [36] [37].

Todas las mediciones suelen realizarse en equipos optimizados según el fin. Esto puede implicar, por ejemplo, la obtención de un patrón de difracción lo más rápido posible o uno con la mejor resolución instrumental posible, ver Sección 3.3.

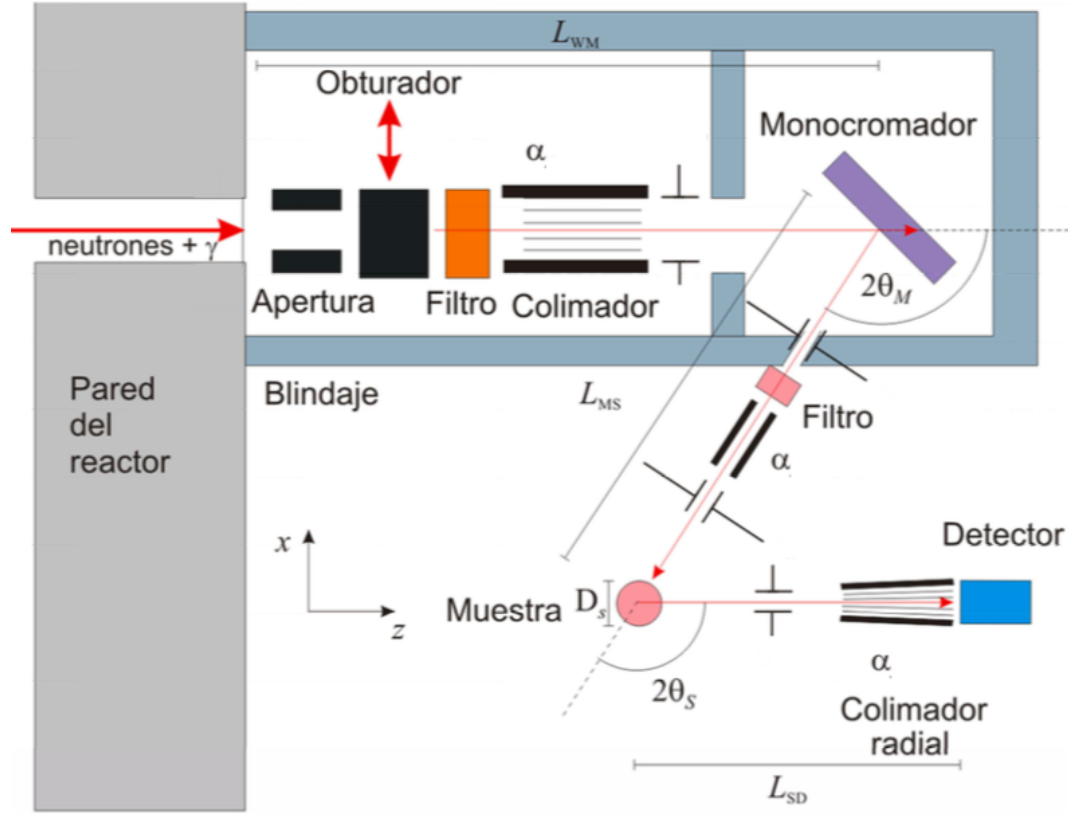
Cabe destacar que estas técnicas no solo se aplican a muestras en forma de polvo, sino también a muestras o piezas policristalinas como pueden ser metales o cerámicos. Un policristal es la denominación que se le da a un aglomerado de pequeños cristales. El principio físico de medición en este caso es el mismo que se describió más arriba, con la salvedad que los cristales pueden tener orientaciones preferenciales.

## 3.2. Componentes de un difractómetro

En esta sección se realiza una descripción conceptual de los componentes principales de un instrumento de *scattering* de neutrones. Si bien la mayoría de los componentes resultan aplicables a casi todos los instrumentos, el enfoque presentado se encuentra orientado principalmente a un difractómetro de materiales, de longitud de onda constante, ubicado en el hall de un reactor como el futuro instrumento *ANDES*.

En la Figura 3.3 se puede observar un esquema de lo que comúnmente se conoce como un instrumento de dos ejes, ya que posee dos ejes de rotación en los que el haz de neutrones cambia su dirección. En este caso se tiene un haz de radiación mixta (neutrones policromáticos y radiación  $\gamma$ ) proveniente del núcleo del reactor. Este haz pasa por varias etapas de conformación que incluyen ventanas, aperturas, filtros, colimadores y un monocromador, para luego incidir en la muestra y llegar al sistema de detección.

Cada uno de estos componentes mencionados, y descritos en mayor detalle a continuación, posee variables que se deben configurar y optimizar. Esta es una tarea compleja, no solo por las múltiples variables, sino también por la alta correlación existente entre ellas.



**Figura 3.3:** Esquema de un difractómetro de dos ejes.

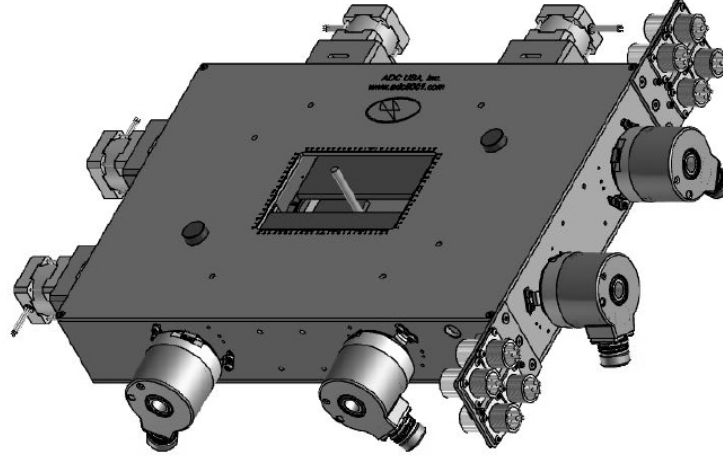
### 3.2.1. Aperturas

Las aperturas, *slits* o diafragmas conforman el haz. Esto permite definir de manera precisa su geometría y disminuir la radiación de fondo en la medición. Para este fin, la construcción de estos componentes debe realizarse en un material que permita blindar neutrones.

Los *slits* se utilizan en diferentes partes del instrumento. Por ejemplo, pueden conformar el haz policromático que incide en el monocromador, o el haz monocromático que incide en la muestra. También se pueden combinar 2 o más *slits* para que cumplan la función de un colimador (Sección 3.2.2).

Existen dos tipos de aperturas convencionales, las de geometría variable y las fijas. Las primeras cuentan con motores y mecanismos que permiten modificar la apertura en forma remota, ver Figura 3.4 [38]. El segundo tipo, en algunos casos también llamado máscaras, consiste en una placa de material absorbente con una apertura calibrada.

Se debe tomar en cuenta que el uso de estos componentes altera la divergencia y la sección del haz, por lo tanto también el flujo integrado en la muestra. Por este motivo debe analizarse correctamente su posicionamiento y geometría para cumplir con los requerimientos del experimento.



**Figura 3.4:** Modelo de slit NSLT-100 Series.

### 3.2.2. Colimadores

Los colimadores permiten definir la dirección y divergencia máxima del haz, lo que tiene una fuerte influencia en la performance de un difractómetro. Una mayor colimación permite mejorar la resolución instrumental, pero trae aparejado una pérdida de intensidad. Por este motivo, muchos instrumentos cuentan con la capacidad de intercambiar colimadores, según la configuración experimental lo requiera.

Como se mencionó en la sección anterior, se puede armar un colimador con dos *slits*. En este caso, la divergencia del haz quedará definida por la sección de cada ventana y por la distancia entre las aperturas.

También existen los colimadores tipo *Söller* [39], ver Figura 3.5 [40]. Estos consisten en un canal con varias láminas internas que generan pequeños conductos. Estas láminas son delgadas placas fabricadas o recubiertas con algún material absorbente de neutrones, como por ejemplo Cadmio. En este otro caso, la divergencia del haz queda definida por la geometría de los pequeños canales formados por las láminas absorbentes.

Comúnmente los difractómetros cuentan con tres etapas de colimación: antes y después del monocromador, y previo al detector. Junto con el ángulo  $2\theta_M$  y la mosaicidad  $\beta$  del monocromador, las colimaciones definen el comportamiento de la curva de resolución instrumental del difractograma ( $\Delta d/d$  vs.  $2\theta_S$ ) y la intensidad en el detector (ver Sección 4.1) [41]. Por este motivo, se debe analizar su implementación en detalle. Su

diseño mecánico también debe ser tomado en cuenta, ya que esto define la transmisión y geometría del haz, variables que también afectan a la intensidad total registrada en la muestra y detector.



**Figura 3.5:** Söller de 40' y 20'.

### 3.2.3. Filtros

Todas las fuentes de neutrones, independientemente de su tipo, generan haces con componentes de radiación  $\gamma$  y neutrones en rangos de energía que no resultan útiles para los experimentos de difracción. Por este motivo, la mayoría de los difractómetros cuentan con un filtro en el haz policromático. Esto nos permite principalmente disminuir la contribución de neutrones rápidos y radiación  $\gamma$  que va a interactuar con el monocromador.

En algunos casos también se hace uso de un segundo filtro, sobre el haz monocromático, que permite atenuar las reflexiones de orden superior producto de la dispersión en el monocromador.

Dado que los filtros no son componentes ideales, atenúan el flujo en todo el rango de energía, pero seleccionando el filtro adecuado se puede mejorar la relación señal-ruido. Por este motivo, la selección del material y espesor del filtro debe realizarse analizando la distribución en energía del haz incidente y cuanto se desee mejorar la relación señal-ruido. Los filtros más comunes son los de Zafiro, Bismuto y Grafito pirolítico. Generalmente su espesor ronda entre 2 y 15 *cm*, dependiendo del caso y el material.

### 3.2.4. Monocromador

Después de la fuente de neutrones y el detector, este componente es considerado como el más importante en un instrumento de difracción de neutrones. Como su nombre lo indica, su función es la de monocromatizar el haz de neutrones policromático.

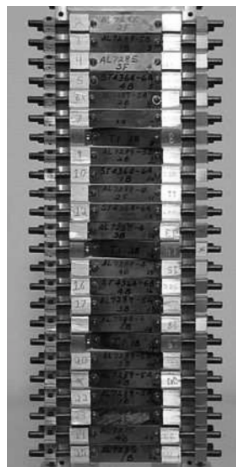
El monocromador está compuesto por un conjunto de cristales que, por medio de la difracción de Bragg (Ecuación 3.1), seleccionan un rango angosto de longitudes de onda ( $\lambda \pm \Delta\lambda$ ). Este haz monocromático es el que, después de pasar por una etapa adicional de conformación, incide sobre la muestra. La selección de la longitud de onda de los neutrones se realiza a partir de lo propuesto por Bragg y va a depender de:

- El material del monocromador.
- La reflexión ( $h, k, l$ ) del cristal que se utilice, lo cual va a determinar la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .
- La orientación (ángulo  $2\theta_M$ ) del haz de neutrones respecto a los planos cristalinos sobre los cuales se incide.

Los cristales que se utilizan como monocromadores pueden ser de diferente material: Germanio, Silicio, Cobre y Grafito pirolítico. También pueden ser de distinto tipo: cristal perfecto, cristal perfecto curvado elásticamente (o *BPC* por sus siglas en inglés) y un cristal imperfecto del tipo mosaico. La elección del monocromador está sujeta, principalmente, al tipo de aplicación [42]. En la Figura 3.6 se pueden observar algunos ejemplos de monocromadores [9] [43].



(a) Cristal perfecto de Silicio - BPC.



(b) Cristal mosaico de Germanio.



(c) Cristal mosaico de Grafito.

**Figura 3.6:** Tipos de monocromadores.

La reflectividad es una propiedad importante del monocromador. Esta representa la fracción de neutrones que, cumpliendo con la condición de Bragg (Ecuación 3.1), son reflejados por el monocromador. Esto ocurre porque no todos los neutrones interactúan (probabilidad de interacción  $< 1$ ) y por la atenuación del haz dentro del cristal. De esta forma, la reflectividad resulta una medida de la intensidad del haz monocromático para cada configuración. Bacon y Lowde [44] presentaron un primer modelo para el cálculo de reflectividad, luego mejorado por Sears [45] [46].

La característica fundamental de estos componentes es la capacidad de seleccionar una longitud de onda dada. Cuan bien se selecciona este parámetro se ve fuertemente influenciado por la mosaicidad  $\beta$ , que mide el grado de desalineación que existe en la red cristalina. Este parámetro se cuantifica con el  $FWHM_{mono}(\beta)$  de la distribución de orientaciones de los *micro-cristales*.

Como su nombre lo indica, los cristales perfectos son arreglos con muy baja cantidad de defectos y desalineaciones ( $\beta \sim 1'$ ). Por otro lado, los monocromadores tipo mosaico resultan un conjunto de *micro-cristales*, con defectos y desalineaciones mayores ( $> 15' - 20'$ ). A causa de esto, los primeros, difractan haces bien colimados, pero de muy baja intensidad. Por otro lado, los segundos logran un aumento de intensidad a expensas de una mayor divergencia y  $\Delta\lambda$  [17].

Los cristales perfectos curvados elásticamente son monocromadores que, producto de la deformación elástica, cuentan con un gradiente de distancias interplanares. Esto permite incrementar la intensidad del haz difractado a expensas del  $\Delta\lambda$ . En este caso, el curvado además ayuda a enfocar el haz.

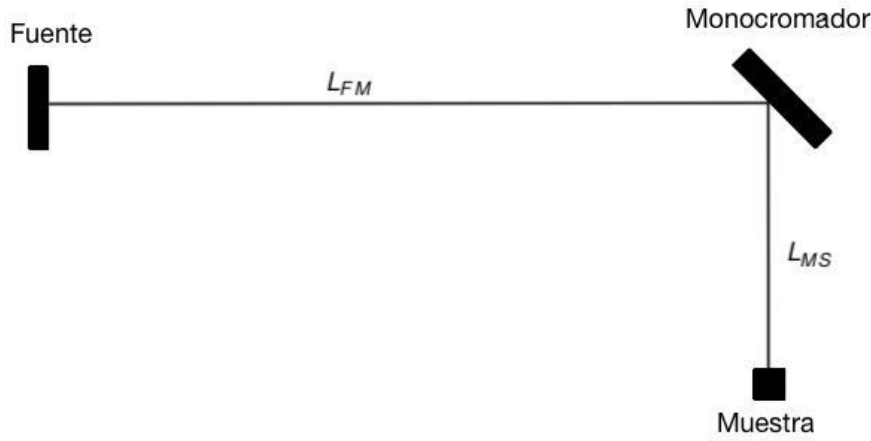
En el caso particular de los monocromadores mosaico, los cristales suelen posicionarse de tal forma que permitan lograr un enfoque vertical del haz monocromático. Esto se logra copiando el radio de curvatura  $R_V$  dado por la Ecuación 3.2 [47].

$$\frac{2 \times \sin \theta_M}{R_V} = \frac{1}{L_{FM}} + \frac{1}{L_{MS}} \quad (3.2)$$

Donde  $L_{FM}$  es la distancia fuente - monocromador y  $L_{MS}$  la distancia monocromador - muestra, ver Figura 3.7. En algunos casos, menos comunes, también se realiza un enfoque horizontal equivalente.

Este componente cuenta con múltiples variables que se deben definir y optimizar. Entre ellas se encuentran la mosaicidad  $\beta$ , que plano cristalográfico  $(h, k, l)$  a utilizar, el ángulo  $2\theta_M$ , el corte del cristal (como están ubicados sus planos  $(h, k, l)$  respecto a la superficie de incidencia de los neutrones), cuantos cristales utilizar para el curvado vertical, el radio de curvatura  $R_V$ , y también las dimensiones que permitan aprovechar toda la sección útil del haz proveniente del reactor.





**Figura 3.7:** Esquema geométrico para el modelo asociado a la Ecuación 3.2.

### 3.2.5. Detector

Este componente permite registrar los neutrones dispersados por la muestra. Con un detector o arreglo de varios detectores, que permitan discriminar la posición en la que fue registrado cada neutrón, se puede obtener un histograma de eventos en función de la posición y así componer el difractograma *intensidad vs.  $2\theta_S$* .

Los detectores gaseosos son los más difundidos en reactores nucleares e instrumentación de haces de neutrones. El principio de funcionamiento de estos dispositivos se basa en la ionización de un gas, similar a un contador Geiger-Müller convencional [48]. Las propiedades del neutrón, en particular la baja interacción y su carga neutra, dificultan la detección por los métodos convencionales con los cuales se registra otro tipo de radiación (partículas cargadas, radiación  $\gamma$ ). Para resolver esto se utilizan gases como  $^3\text{He}$  o  $\text{BF}_3$  que posibilitan reacciones nucleares intermedias, generando partículas cargadas que permiten registrar el evento inicial. Para instrumentos de *scattering* de neutrones, la reacción de captura en  $^3\text{He}$  resulta la más común por su buena eficiencia, ver Ecuación 3.3 [48].



Si bien este componente no posee variables asociadas a la óptica con capacidad de optimización *on-line*, se debe definir la resolución espacial de detección y la eficiencia deseada. Estos parámetros van a definir el diseño del equipo y la presión de llenado del gas de detección.

Por otro lado, en cada experimento se debe configurar la distancia entre la muestra y el detector ( $L_{SD}$ ) que me permita obtener el mayor registro de eventos posibles, pero que a la vez me asegure que los picos estudiados tengan suficientes puntos para el posterior ajuste y análisis.

### 3.2.6. Blindaje y obturador

En el esquema de la Figura 3.3 también se pueden observar el blindaje y el obturador, que tienen funciones relacionadas principalmente con la protección radiológica, la operatividad y seguridad. El diseño de este tipo de componentes involucra una fuerte interacción entre las áreas de cálculo de blindaje, mecánica y protección radiológica.

El primero de estos permitirá contener la radiación neutrónica y  $\gamma$  que proviene del reactor y aquella que es dispersada por los componentes de la óptica. También debe blindar la radiación originada por la activación de dichos componentes. A su vez, el blindaje deberá permitir la extracción del haz monocromático.

Por otro lado, el obturador consiste en un bloque de material blindante accionado remotamente, que bloquea el haz proveniente del reactor. Esto permite desarrollar tareas de montaje, calibración y cambio de muestra en las cercanías del equipo.

## 3.3. Características de un difractómetro

Los componentes mencionados en la sección anterior conforman el haz de neutrones, y le imprimen ciertas características al mismo. Algunas de ellas, como la resolución instrumental y el flujo en muestra, son requerimientos impuestos por las técnicas a desarrollar. En otros casos la muestra, y qué quiero estudiar de ella, es lo que impone las características necesarias. Ejemplo de esto son la longitud de onda incidente, el rango de intercambio de impulso, el tamaño de haz incidente y volumen de medición. En base a estos parámetros se formulan los requerimientos para el diseño de la óptica. A continuación se mencionan con más detalle algunas de estas características [42].

- **Resolución instrumental** ( $\frac{\Delta d}{d}$ ): mide la mínima separación entre dos picos de difracción que el equipo es capaz de resolver, con  $\Delta d$  el ancho del pico correspondiente a la distancia interplanar  $d$ . Es decir, dos picos cuyas posiciones difieran entre sí menos que la resolución, aparecerán superpuestos o formando un único pico.

La resolución instrumental no es constante para todo un difractograma, sino que depende del ángulo de Bragg. Como principio general, se requiere una intensidad tan grande como sea posible, compatible con la resolución instrumental que garantice el estudio a realizar. Sin embargo, en la mayoría de los casos, una mejora en la resolución del instrumento viene acompañada de una reducción en la intensidad de la señal registrada.

- **Flujo en muestra** ( $\phi_S$ ): mide la intensidad del haz de neutrones incidente en la muestra  $\left(\frac{n}{cm^2 seg}\right)$ . Corresponde al número de neutrones por unidad de área y por unidad de tiempo que llegan a la misma, sin discriminar su energía ni su dirección. Cabe destacar que cuanto más monocromático es el haz incidente y/o menor su divergencia, mayor es la resolución del instrumento (picos más angostos), a expensas de una caída en el flujo.
- **Cobertura angular** ( $2\theta_S$ ): Este rango se encuentra típicamente limitado por el espacio disponible y las dimensiones de los componentes que conforman el instrumento, ya que muchos de estos resultan voluminosos (blindajes, sistemas de detección, entornos de muestra). En particular, el rango  $2\theta_S$  depende directamente de la relación entre las distancias monocromador-muestra ( $L_{MS}$ ) y muestra-detector ( $L_{SD}$ ), y de las dimensiones de los blindajes del monocromador y del detector.
- **Longitud de onda** ( $\lambda$ ): es determinada por el material y plano cristalográfico ( $h, k, l$ ) utilizado del monocromador y el ángulo de salida del haz difractado en el monocromador ( $2\theta_M$ ). El uso de longitudes de onda cortas permite observar un rango más amplio de distancias interplanares. Por otro lado, el uso de longitudes de onda largas permite obtener mejor separación entre picos y estudiar estructuras de mayores dimensiones.

Por la naturaleza del proceso de difracción en el monocromador, la selección de este parámetro no es perfecta. Es decir que los neutrones del haz que interactúa con la muestra poseen una longitud de onda  $\lambda$  en el intervalo  $[\lambda - \Delta\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$ .

- **Intercambio de impulso**  $Q$ : Las distancias interplanares accesibles por el instrumento se las caracteriza usualmente con el rango de intercambio de impulso entre el neutrón incidente y el reflejado (proporcional a la inversa de la distancia interplanar).  $Q$  queda definido según la Ecuación 3.4.

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta_S \quad (3.4)$$

- **Tamaño del haz incidente y volumen de medición**: Un haz de sección transversal más grande aumenta la intensidad de la señal registrada, pero reduce la resolución instrumental debido a que hace más incierto el ángulo de *scattering* en la muestra ( $\theta_S$ ). El volumen de material investigado es definido conjuntamente por la sección del haz incidente y la del haz reflejado.

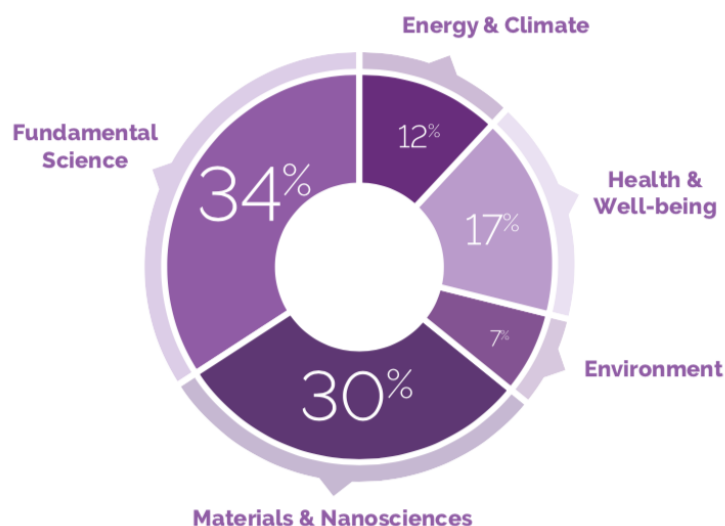
- **Divergencia ( $\alpha$ ):** mide el grado de colimación de un haz. Se cuantifica con el *FWHM* de la gráfica *intensidad de neutrones vs. ángulo* (entre el eje del colimador y la dirección de los neutrones).

La divergencia puede separarse en su componente vertical y una horizontal. Para el caso de un instrumento de difracción como ANDES, sólo la segunda tiene un efecto directo en la resolución instrumental. Una divergencia horizontal menor resultará en una intensidad menor, pero también una mejor resolución instrumental (ver Capítulo 4).

Por otro lado, la divergencia horizontal también tiene un efecto en la dispersión  $\Delta\lambda$  del haz monocromático. Esto ocurre porque un neutrón con un ángulo ligeramente distinto al definido también cumplirá la condición de difracción para una longitud de onda levemente diferente a la preestablecida.

### 3.4. Requerimientos de técnicas analíticas basadas en difracción de polvos

Como se ha mencionado previamente, las técnicas neutrónicas son una poderosa herramienta para un rango variado de disciplinas, ver Figura 3.8 [28]. Cada una de ellas, a su vez, es un amplio campo de estudio que requiere la aplicación de diferentes técnicas y configuraciones experimentales. Por este motivo es que existen una gran variedad de instrumentos con diferentes diseños.



**Figura 3.8:** Distribución del tiempo de haz promedio en *ILL*, *ISIS*, *LLB* en 2013.

Dentro del campo específico de la difracción de neutrones, se cuenta con varias técnicas analíticas. En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de estas técnicas y requerimientos.

	Técnica	Usos
(i)	Tensiones macroscópicas	Medición de tensiones residuales macroscópicas
(ii)	Identificación y cuantificación de fases	Caracterización cualitativa y cuantitativa de muestras y objetos policristalinos
(iii)	Estructura cristalina	Refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld
(iv)	Textura cristalográfica	Determinación de ODF de materiales policristalinos
(v)	Defectos y tamaño promedio de granos	Determinación de densidad de dislocaciones, defectos cristalinos y tamaño promedio de granos
(vi)	Tensiones microscópicas	Cuantificación de tensiones entre granos y en precipitados
(vii)	Estudios <i>in-situ</i> e <i>in-operando</i>	Caracterización de fases a distintas temperaturas, presiones, campos magnéticos, etc.

**Tabla 3.1:** Resumen de técnicas de difracción de neutrones.

Cada tipo de medición impone requerimientos específicos a fin de lograr un compromiso entre resolución e intensidad que garantice la precisión y tiempo de medición estándar para cada técnica. En base a un extenso relevamiento y análisis de más de 20 difractómetros instalados en fuentes de neutrones internacionales (ver Apéndice A), se elaboraron los requerimientos instrumentales descriptos a continuación [42].

- (i) **Tensiones macroscópicas:** Estos experimentos se realizan sobre piezas metálicas o cerámicas, con dimensiones que varían entre  $\sim 10\text{ cm}$  y  $\sim 2\text{ m}$ , y pesos entre  $\sim 100\text{ g}$  y  $\sim 1000\text{ kg}$ .

Estas muestras resultan de mayores dimensiones que el haz incidente, por lo que surge el concepto de *volumen efectivo de medición* (porción dentro del objeto que es efectivamente muestreado por el instrumento). Éste se encuentra en el orden

de  $\sim 1 \text{ mm}^3$ . Se lo define con máscaras que conforman la sección del haz, y con colimadores que definen el campo de visión del sistema de detección.

La determinación completa del tensor de deformación requiere medir a lo largo de varias direcciones del objeto, por lo que se debe rotar el mismo alrededor de dos ejes perpendiculares.

Típicamente, estos análisis se realizan registrando el corrimiento de la posición de un pico de difracción seleccionado, por lo que requiere un rango angular acotado  $\Delta 2\theta_S \sim 15^\circ$ . Estos corrimientos se encuentran en el orden de  $\frac{\Delta d}{d} \sim 10^{-3}$  y pueden resolverse eficientemente con una resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 3 \times 10^{-3}$ . El flujo en muestra recomendado para este tipo de aplicación es  $\phi_S \sim 2 \times 10^7 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ .

- (ii) **Identificación y cuantificación de fases cristalinas:** Estos estudios pueden realizarse sobre muestras u objetos metálicos o cerámicos (piezas de museo, prototipos de ingeniería, muestras geológicas, etc.) a fin de identificar en forma no destructiva las distintas fases cristalinas que lo componen. Las dimensiones del haz a utilizar varían entre  $\sim 1 \text{ mm}$  y  $\sim 20 \text{ mm}$ .

Esta técnica requiere de un amplio rango de  $Q$ , que se consigue mediante un rango angular amplio ( $\Delta 2\theta_S \sim 150^\circ$ ). También se recomienda un flujo en muestra  $\phi_S \sim 1 \times 10^7 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  y una resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 4 \times 10^{-3}$ .

La posibilidad de variar la longitud de onda incidente permite ajustar el experimento al rango de distancias interplanares que resulte más relevante.

- (iii) **Estructura cristalina:** Esta técnica utiliza muestras pequeñas, típicamente con masas entre  $10 \text{ mg}$  y  $10 \text{ g}$ , con un diámetro entre  $\sim 1 \text{ mm}$  y  $\sim 3 \text{ mm}$  y volúmenes entre  $\sim 10 \text{ mm}^3$  y  $\sim 1000 \text{ mm}^3$ .

La complejidad de las estructuras factibles de ser estudiadas por este método depende del número de picos de difracción accesibles experimentalmente, por lo que esta técnica requiere muy buena resolución instrumental ( $\frac{\Delta d}{d} \sim 1 \times 10^{-3}$ ) sobre un amplio rango de  $Q$ , es decir, un rango angular amplio ( $\Delta 2\theta_S \sim 150^\circ$ ). Típicamente se aplica con flujos  $\phi_S \sim 2 \times 10^6 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ . La posibilidad de variar la longitud de onda incidente permite ajustar el experimento al rango de distancias interplanares que resulte más relevante para resolver la estructura.

- (iv) **Textura cristalográfica:** Estos estudios se realizan típicamente sobre muestras sólidas (metales, cerámicos, rocas, etc.), de dimensiones entre  $\sim 10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  y  $\sim 20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ . En general se utiliza un haz de dimensiones mayores que la muestra, para que la misma se encuentre correctamente iluminada en todas las orientaciones que se la desea medir. También se realizan, aunque con menor

frecuencia, mediciones de textura local en el interior de un objeto. En este caso, los volúmenes de medición típicos se encuentran entre  $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$  y  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ .

Para la determinación de la *ODF - Función de Distribución de Orientaciones* - se requiere una resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 9 \times 10^{-3}$ , un flujo  $\phi_S \sim 5 \times 10^7 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  y una cobertura angular  $\Delta 2\theta_S \sim 15^\circ$ .

- (v) **Defectos y tamaño promedio de granos:** Estos estudios se realizan típicamente sobre polvos contenidos en recipientes cilíndricos (como el caso *iii - Estructura cristalina*) o en pequeñas muestras sólidas de  $\sim 1 \text{ cm}^3$  y  $\sim 10 \text{ g}$ . En este caso se requiere una resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 2 \times 10^{-3}$  que permita discriminar el ensanchamiento de los picos introducido por la muestra. También es importante un rango angular amplio ( $\Delta 2\theta_S \sim 150^\circ$ ) y la posibilidad de utilizar diferentes longitudes de onda para optimizar el rango de distancias interplanares accesibles. Se sugiere un flujo en muestra  $\phi_S \sim 3 \times 10^6 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ .
- (vi) **Tensiones microscópicas:** Estos estudios se realizan típicamente en pequeñas muestras sólidas de  $\sim 1 \text{ cm}^3$  y  $\sim 10 \text{ g}$ , constituidas por más de una fase cristalina. Se requiere de resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 3 \times 10^{-3}$ , un rango angular  $2\theta_S \sim 150^\circ$ , un flujo en muestra  $\phi_S \sim 5 \times 10^6 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  y además la posibilidad de rotar la muestra en forma similar a la medición de una función de distribución de orientaciones (caso *iv*).
- (vii) **Estudios *in-situ* e *in-operando*:** Estos estudios se realizan sobre pequeñas muestras cilíndricas con diámetros entre  $\sim 5 \text{ mm}$  y  $\sim 20 \text{ mm}$ . Normalmente se encuentran contenidas dentro un entorno de muestra, como pueden ser un horno, un crióstato, un magnetómetro, una máquina de ensayos de tracción, etc.. Se recomienda de un flujo  $\phi_S \sim 2 \times 10^7 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  y una resolución  $\frac{\Delta d}{d} \sim 6 \times 10^{-3}$ .

Idealmente, se requiere de un rango angular amplio ( $\Delta 2\theta_S \sim 150^\circ$ ) y una velocidad de registro de datos del orden del segundo. En los casos en que las fases a analizar resulten conocidas, el rango angular se puede reducir sustancialmente y estudiar sólo las regiones de interés. En este sentido, acceder a distintas longitudes de onda resulta de gran utilidad para poder ajustar el rango angular y la resolución requeridas en cada caso.

En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de los datos mencionados previamente, junto a otros parámetros relevantes para un experimento de difracción de neutrones.

	<b>Técnica</b>	$\phi_S$ [ $n/cm^2 \text{ seg}$ ]	<b>Haz</b> [ $mm^2$ ]	$\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	$\Delta 2\theta_S$	$\Delta d/d$ [ $\times 10^{-3}$ ]
(i)	Tensiones macroscópicas	$2 \times 10^7$	$1 \times 5$ a $5 \times 50$	$1 - 1,8$	$15^\circ$	3
(ii)	Identificación y cuantificación de fases	$1 \times 10^7$	$1 \times 5$ a $20 \times 50$	$1 - 2,4$	$150^\circ$	4
(iii)	Estructura cristalina	$2 \times 10^6$	$1 \times 5$ a $3 \times 40$	$1 - 3$	$150^\circ$	1
(iv)	Textura cristalográfica	$5 \times 10^7$	$2 \times 2$ a $20 \times 20$	$1 - 2,4$	$15^\circ$	9
(v)	Defectos y tamaño promedio de granos	$3 \times 10^6$	$1 \times 5$ a $20 \times 50$	$1 - 3$	$150^\circ$	2
(vi)	Tensiones microscópicas	$5 \times 10^6$	$1 \times 5$ a $5 \times 50$	$1 - 2,4$	$150^\circ$	3
(vii)	Estudios in-situ	$2 \times 10^7$	$5 \times 5$ a $20 \times 50$	$1 - 2,4$	$15^\circ/150^\circ$	6

**Tabla 3.2:** Resumen de los requerimientos de cada técnica de difracción de neutrones.



# Capítulo 4

## Óptica de neutrones

*“The basic idea is to shove all fundamental difficulties onto the neutron and to do quantum mechanics in the nucleus.”*

— Werner Heisenberg

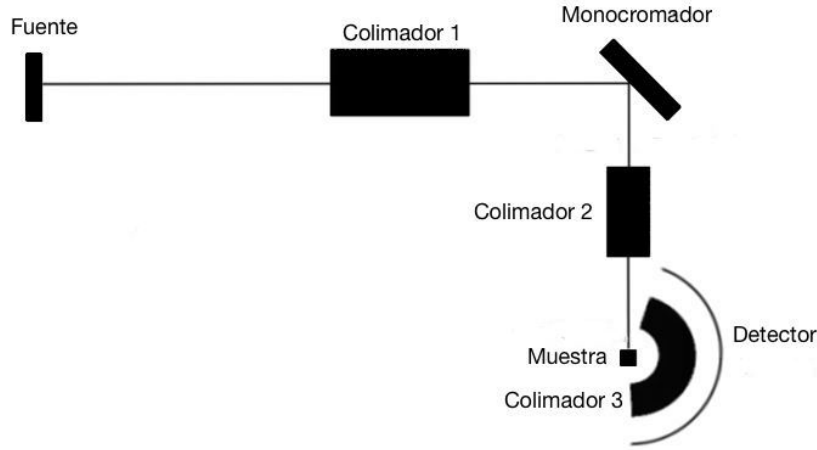
Como se mencionó en el Capítulo 3, la difracción en polvos tiene como precursor a la difracción en monocristales. Esta última técnica cuenta con la ventaja de obtener una mejor separación de las reflexiones de Bragg en el espacio recíproco de tres dimensiones, mientras que la primera cuenta con la información condensada en una sola dimensión [17]. Por otro lado, la difracción de polvos tiene como ventaja una mayor velocidad de medición y la posibilidad de utilizar muestras u objetos con microestructura, también se los puede estudiar bajo las condiciones de operación reales. Además, para la determinación de estructuras cristalinas, permite utilizar muestras en polvo (sin tener que crecer un monocristal, lo cual muchas veces resulta muy complejo) [49].

Esta particularidad trae aparejado el solapamiento de picos adyacentes, pero la técnica de refinamiento desarrollada por Hugo Rietveld hacia finales de la década de 1960 contribuyó a resolver esta complicación [50]. De todas formas, resulta necesario llevar a cabo un análisis óptico que permita obtener una buena resolución instrumental y así extraer más información del difractograma. Este capítulo describe los detalles de la óptica neutrónica en los cuales se basa el trabajo realizado en la tesis.

### 4.1. Óptica de Caglioti

El primer análisis en detalle de la óptica de un difractómetro de neutrones lo realizó Caglioti en 1958 [41], basando su modelo en el trabajo de Sailor [51]. Su objetivo fue desarrollar una herramienta que permita obtener valores convenientes de las variables ópticas para llegar a un buen compromiso entre intensidad y resolución.

En su modelo se definen 3 colimadores del tipo *Söller*, de divergencia  $\alpha_i = s_i/l_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) donde  $s_i$  y  $l_i$  son la separación entre placas del *Söller* y el largo del colimador respectivamente. En la Figura 4.1 se presenta un esquema.



**Figura 4.1:** Esquema del modelo de Caglioti.

Se considera un monocromador del tipo mosaico ideal con una distribución angular de orientaciones  $D(\Delta)$  dada por la Ecuación 4.1, donde  $\eta$  es el ancho de la distribución Gaussiana y  $FWHM_{mono} \equiv \beta = 2\sqrt{2\ln 2}\eta$ .

$$D(\Delta) = \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}}}{\eta\sqrt{2\pi}} \quad (4.1)$$

En su trabajo, Caglioti llega a describir el  $FWHM_{2\theta}$  de los picos de difracción en función de 6 variables con las Ecuaciones 4.2 a 4.5, donde  $\theta_M$  y  $\theta_S$  son el ángulo de *scattering* en el monocromador y la muestra respectivamente. Para calcular la resolución instrumental ( $\Delta d/d$ ) se debe aplicar la Ecuación 4.6.

$$FWHM_{2\theta} = \sqrt{U \tan^2 \theta_S + V \tan \theta_S + W} \quad (4.2)$$

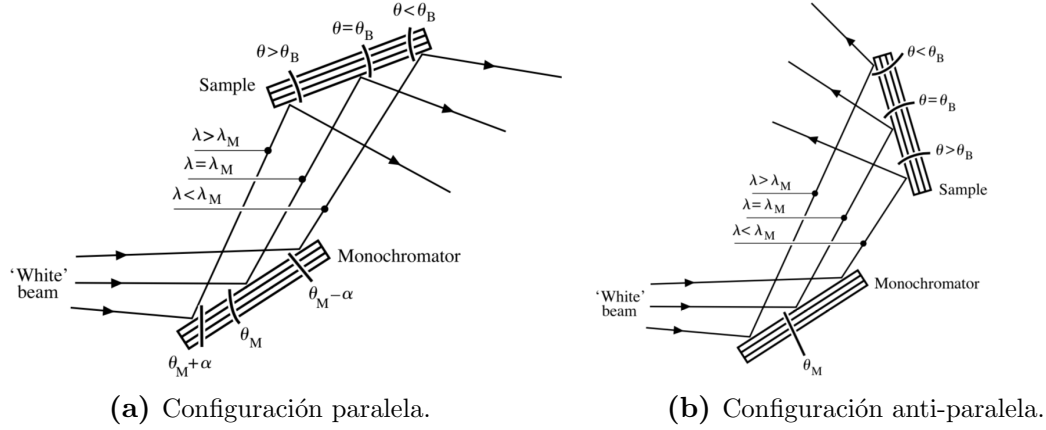
$$U = \frac{4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)}{\tan^2 \theta_M (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)} \quad (4.3)$$

$$V = \frac{-4\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{\tan \theta_M (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)} \quad (4.4)$$

$$W = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta (\alpha_2^2 + \alpha_3^2)}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2} \quad (4.5)$$

$$Resolución\ instrumental = \frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2} FWHM_{2\theta} \times \cot \theta_S \quad (4.6)$$

Al estudiar este modelo se pueden destacar dos casos, el paralelo y el anti-paralelo. En el primero, el haz incidente en el monocromador resulta aproximadamente paralelo al haz difractado en la muestra (el haz siempre se aleja de la fuente), ver Figura 4.2a. En el segundo, resultan anti-paralelos (el haz difractado en la muestra se acerca a la fuente, ver Figura 4.2b).



**Figura 4.2:** Configuraciones instrumentales para el modelo de Caglioti.

Estas configuraciones resultan de gran importancia ya que sus  $FWHM_{2\theta}$  presentan un comportamiento diferente, ver Figura 4.3. Esta particularidad se origina principalmente por la divergencia del haz incidente en el monocromador y la aparición de una correlación entre longitud de onda y ángulo de difracción.

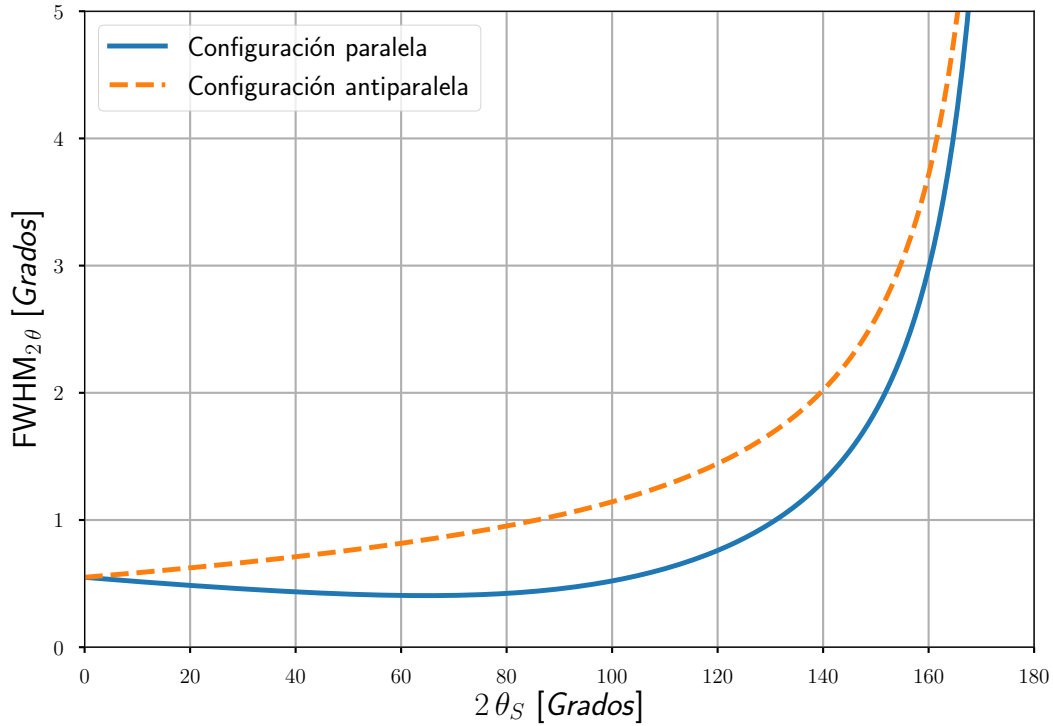
Analizando la Figura 4.2 se tiene un arreglo donde  $\alpha$  es la divergencia del haz incidente,  $\theta_M$  el ángulo de difracción del monocromador,  $\lambda_M$  la longitud de onda para el ángulo  $\theta_M$  y  $\theta_B$  el ángulo de difracción en la muestra para  $\lambda_M$ . Se ve claramente que para menores ángulos de difracción en el monocromador ( $\theta_M - \alpha < \theta_M$ ), se obtienen menores longitudes de onda ( $\lambda < \lambda_M$ ). En la configuración paralela vemos que la muestra presenta el mismo comportamiento ( $\theta < \theta_B \rightarrow \lambda < \lambda_M$ ), mientras que para la configuración anti-paralela esto se revierte ( $\theta > \theta_B \rightarrow \lambda < \lambda_M$ ). Esto lleva a un efecto óptico que genera el ensanchamiento de los picos de difracción para la geometría anti-paralela [49].

En la Figura 4.3 se puede observar que existe un mínimo para la configuración de haces paralelos. Derivando la expresión 4.2 se encuentra el mínimo del  $FWHM_{2\theta}$  para:

$$\tan \theta_S = \frac{-V}{2U} = \frac{\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)} \tan \theta_M \quad (4.7)$$

Si la divergencia inicial es pequeña ( $\alpha_1 \ll 1^\circ$ ) el mínimo (también llamado foco) se encuentra en  $\theta_S \simeq \theta_M$ . Esto lleva a la suposición que la mejor opción para el ángulo del monocromador es  $2\theta_M \simeq 90^\circ$ , con la finalidad de obtener el mínimo  $FWHM_{2\theta}$  en el

centro del difractograma. Sin embargo resulta conveniente un  $2\theta_M$  mayor para obtener el mínimo en la zona en la que los picos de difracción se encuentran más juntos.



**Figura 4.3:** Modelo de Caglioti.

Caglioti también define la luminosidad  $L$  del difractómetro. Este parámetro representa la intensidad integrada en el detector, y se obtiene según la Ecuación 4.8.

$$L \propto L_0 = \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2}} \cot \theta_M = \frac{\alpha_3}{4} \sqrt{4U(W - \alpha_3^2) - V^2} \quad (4.8)$$

## 4.2. Optimización de Hewat

Hewat propone una configuración optimizada del modelo de Caglioti para el caso de un difractómetro de alta resolución [52]. Para llegar a esto, primero debemos obtener un requerimiento de resolución instrumental a partir de la estructura a estudiar. Se puede ver en las Ecuaciones 4.9 y 4.10 que, para una red cúbica de parámetro  $a$ , el espaciamiento entre picos disminuye para planos con  $d_{hkl}$  menores (ángulos de difracción mayores).

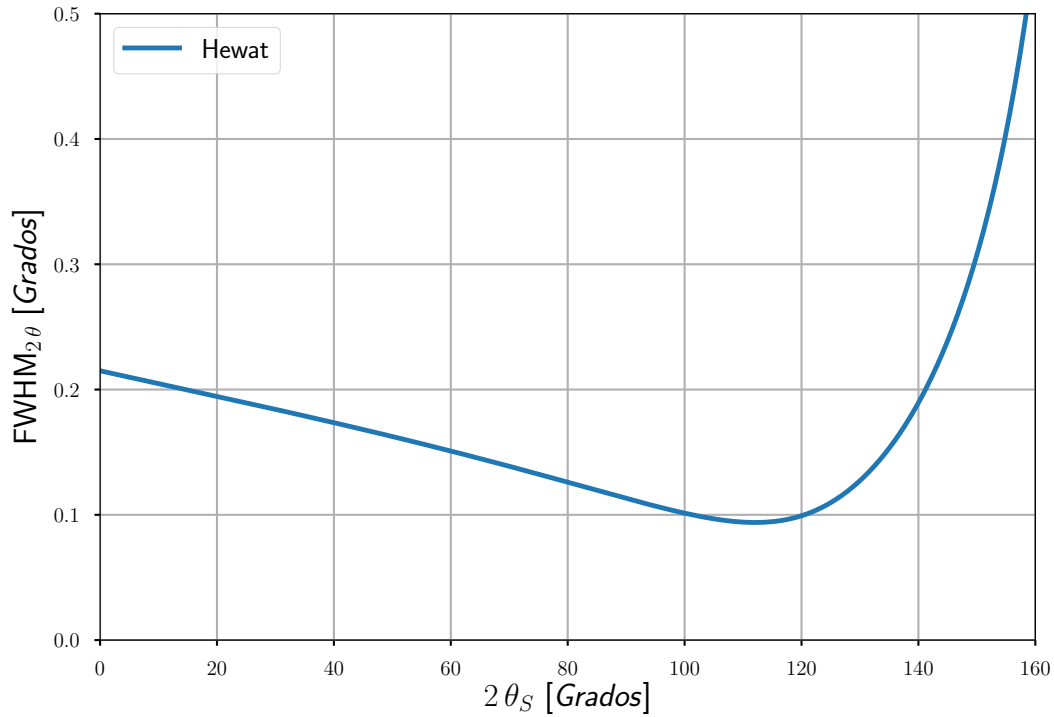
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (4.9)$$

$$\theta_B = \theta_{hkl} = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) = \arcsin\left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}{2a}\right) \quad (4.10)$$

Por ejemplo, los picos  $(1, 0, 0)$  y  $(1, 1, 0)$  se encuentran muy separados ya que  $a/\sqrt{1}$  difiere mucho de  $a/\sqrt{2}$ , pero los picos  $(6, 0, 0)$  y  $(6, 1, 0)$  se encuentran mucho más juntos ya que  $a/\sqrt{36}$  está mucho más próximo a  $a/\sqrt{37}$ .

Por este motivo, y como se mencionó previamente, resulta preferible obtener el mínimo de la función de  $FWHM_{2\theta}$  a altos ángulos ( $d$  chicos) y así poder resolver mejor la región en donde los picos se encuentran más próximos.

De esta forma, Hewat propone una configuración con la relación  $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M = 1 : 2 : 4 : 1 : 120^\circ$ . En particular, se propone  $\alpha_1 = 0,1^\circ/\sqrt{2}$  ya que esto permite que el mínimo corresponda a  $FWHM_{2\theta} \sim 0,1^\circ$ , lo cual se encuentra en el límite de la resolución instrumental producto del ensanchamiento de pico por el tamaño de grano [52]. En la Figura 4.4 se puede observar el comportamiento del  $FWHM_{2\theta}$  para la configuración de Hewat. Cabe destacar que estas relaciones propuestas son el actual estándar para el diseño de difractómetros de alta resolución.

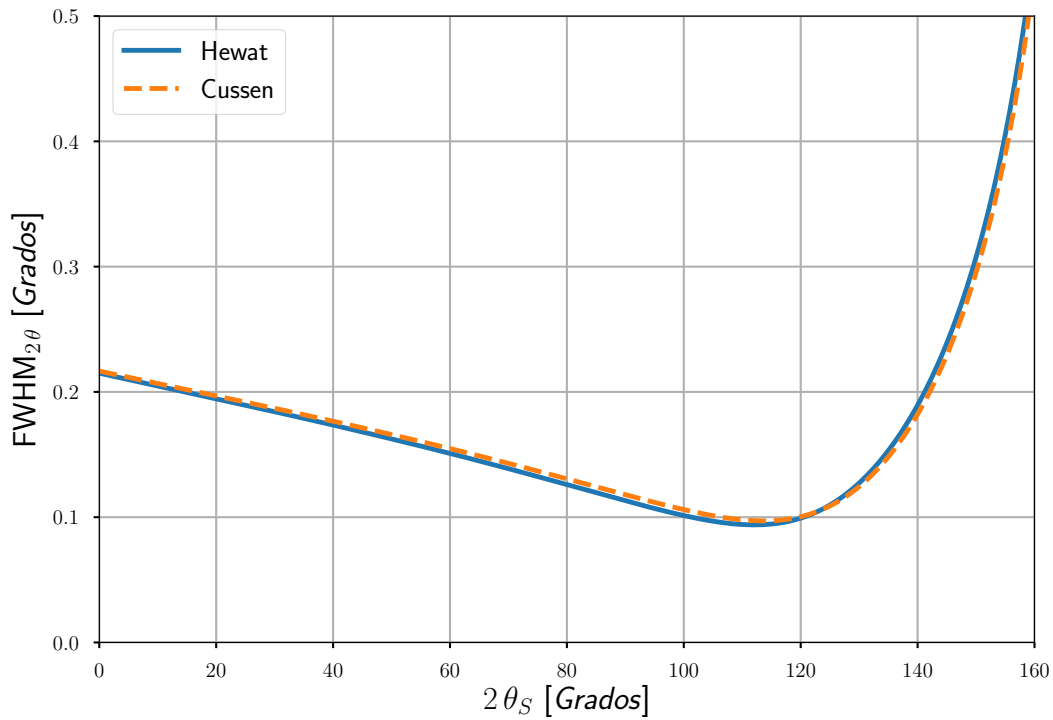


**Figura 4.4:** Modelo optimizado de de Hewat.

### 4.3. Optimización de Cussen

Cussen propone una nueva metodología para encarar los problemas de optimización [53]. Al observar la Ecuación 4.2 de Caglioti resulta evidente que existe una dependencia directa del  $FWHM_{2\theta}$  con los coeficientes  $U$ ,  $V$ , y  $W$ , los que a su vez dependen de las variables ópticas  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta$  y  $2\theta_M$ .

Este sistema de ecuaciones no presenta una solución determinada, y por ende no existe una única relación  $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M$  que resuelva el problema de optimización. Prueba de esto es el óptimo encontrado por Cussen con el cual se llega a los mismos valores de  $U$ ,  $V$ , y  $W$  que Hewat, y por ende a la misma curva de  $FWHM_{2\theta}$  vs.  $2\theta_S$  (ver Figura 4.5).



**Figura 4.5:** Configuración de Cussen ( $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M = 4 : 1 : 4 : 1 : 144^\circ$ ) y la de Hewat ( $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M = 1 : 2 : 4 : 1 : 120^\circ$ )

Cussen continúa su análisis y concluye que los valores alcanzados por Hewat de  $U$ ,  $V$ , y  $W$  son óptimos, pero su relación  $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3 : 2\theta_M$  no lo es necesariamente (tampoco la de Cussen). Esto surge de analizar la luminosidad, definida por la Ecuación 4.8 [53]. Al derivar esta expresión, se encuentra un máximo  $L_{0max}$  para  $\alpha_{3Opt}$  según las Ecuaciones 4.11 y 4.12.

$$L_{0max} = \frac{4UW - V^2}{16\sqrt{U}} \quad (4.11)$$

$$\alpha_{3Opt} = \sqrt{\frac{4UW - V^2}{8U}} \quad (4.12)$$

Siguiendo con el razonamiento, para obtener una configuración optimizada, Cussen propone partir de los parámetros  $U$ ,  $V$ , y  $W$  de Hewat y seguir los siguientes pasos:

1. Calcular  $\alpha_{3Opt}$  a partir de  $U$ ,  $V$ , y  $W$ .
2. Fijar una de las variables restantes ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$  o  $2\theta_M$ ).
3. Utilizar las fórmulas propuestas por Cussen para despejar los valores de las tres variables restantes [53].

En particular, uno tiende a trabajar con un monocromador específico y/o necesita una longitud de onda particular. Por este motivo resulta práctico fijar el ángulo  $\theta_M$  y calcular el resto de las variables. En la Tabla 4.1 se comparan 3 configuraciones equivalentes que poseen los mismos coeficientes  $U$ ,  $V$  y  $W$ , pero diferentes parámetros ópticos. Se puede ver que la configuración de Hewat está muy próxima al óptimo, ya que presenta  $L_0 \simeq 0,99 L_{0max}$ .

Configuración	$2\theta_M$	Resolución promedio	$L_0$
		$15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$	
Hewat	$120^\circ$	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,423 \times 10^{-5}$
Cussen	$144^\circ$	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,097 \times 10^{-5}$
Óptimo	$120^\circ$	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,508 \times 10^{-5}$
	$144^\circ$	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,503 \times 10^{-5}$

**Tabla 4.1:** Comparativa de configuraciones con la misma curva de resolución instrumental.

Es importante notar que este procedimiento no es válido para todos los casos, sino que existe un rango de validez dado por la Ecuación 4.13.

$$\sqrt{\frac{2UV}{4UW + V^2}} \leq \cot \theta_M \leq \sqrt{\frac{4UV}{4UW + V^2}} \quad (4.13)$$

En una publicación posterior, Cussen introduce algunos conceptos adicionales al proceso de optimización [54]. En primer lugar, busca definir un factor de mérito que permita obtener la mejor relación entre la intensidad y la resolución de los picos de difracción. Incluir el término  $\Delta d/d$  en el factor de mérito no es representativo el problema en cuestión porque el espaciamiento de los picos no es proporcional, ni uniforme con  $d$  (a menor  $d$  obtengo mayor cantidad de picos y más cercanos entre sí).

Analizando una red cúbica se ve que  $\Delta d \propto d^3$  y que el espaciamiento entre picos es aproximadamente proporcional a  $d^3$  [54] [55]. Por otro lado, las relaciones de Caglioti demuestran que  $L_0$  es proporcional al cubo de la resolución instrumental. A partir de esto, se define el factor de mérito  $Q_{Avg}$  según la Ecuación 4.14.

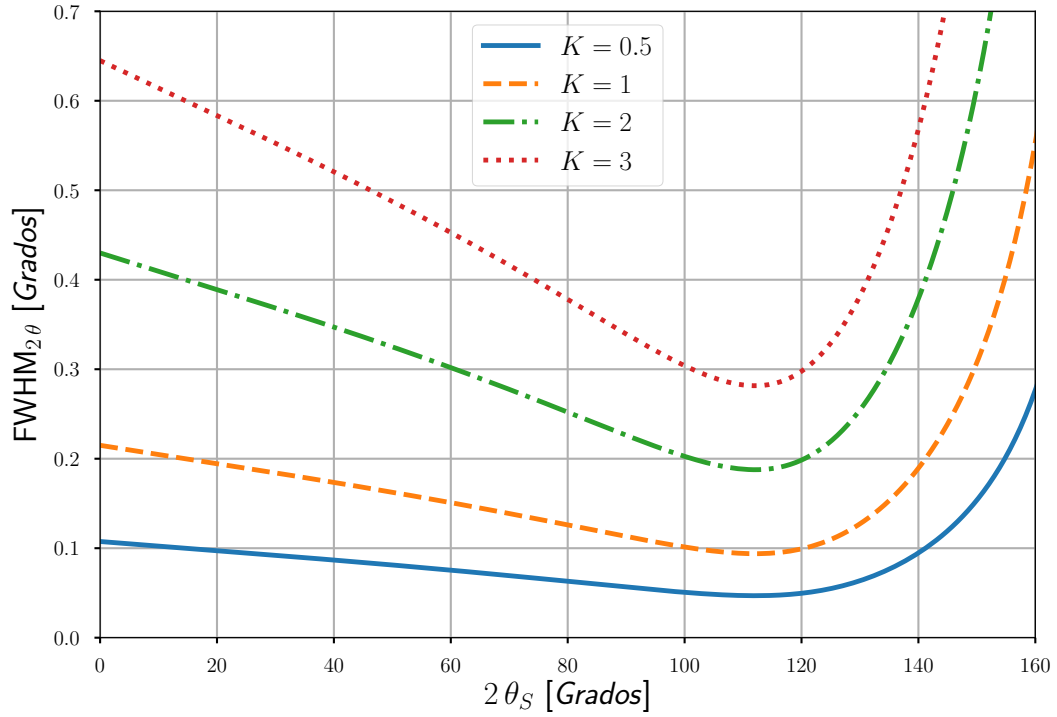
$$Q_{Avg} = \frac{L_0}{(\Delta d/d^3)_{Avg}^3} \quad (4.14)$$

En particular  $(\Delta d/d^3)_{Avg}$  corresponde al promedio en el rango angular que resulte de interés (en este caso se utiliza un promedio aritmético de 100 puntos). Se debe destacar que es posible considerar otros factores de mérito que incluyan, por ejemplo, el coeficiente  $(\Delta d/d^3)_{Max}$ . El inconveniente en este caso es que el factor de mérito resulta muy estricto y castiga a la configuración del instrumento por el peor valor de  $\Delta d/d^3$  sin considerar que, a pesar de esto, puede tener una muy buena resolución instrumental en un amplio rango angular.

Otro concepto introducido por Cussen es el de *escalar* la configuración de un difractómetro [54]. Esto permite afectar los parámetros  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\beta$  por un factor  $K$ , lo que aumenta la resolución instrumental en un factor  $K$  (la empeora si  $K > 1$ ) pero a su vez aumenta la intensidad  $L_0$  en un factor  $K^3$ . Esta metodología permite reconfigurar los componentes ópticos para lograr que la curva de resolución instrumental cumpla con los requerimientos deseados, sin afectar el factor de mérito  $Q_{Avg}$ . En la Figura 4.6 se puede observar el comportamiento de varias configuraciones de Hewat escaladas en un factor  $K$ . En la Tabla 4.2 se muestran indicadores de la *performance* de cada caso.

Estas nuevas propuestas permiten repensar el diseño de los instrumentos de *scattering* de neutrones. El concepto clásico para alta resolución se asocia al modelo de Hewat, mientras que uno de alta intensidad utiliza un ángulo de monocromador pequeño ( $2\theta_M \sim 40^\circ$ ), con longitud de onda mayor y una colimación relajada.



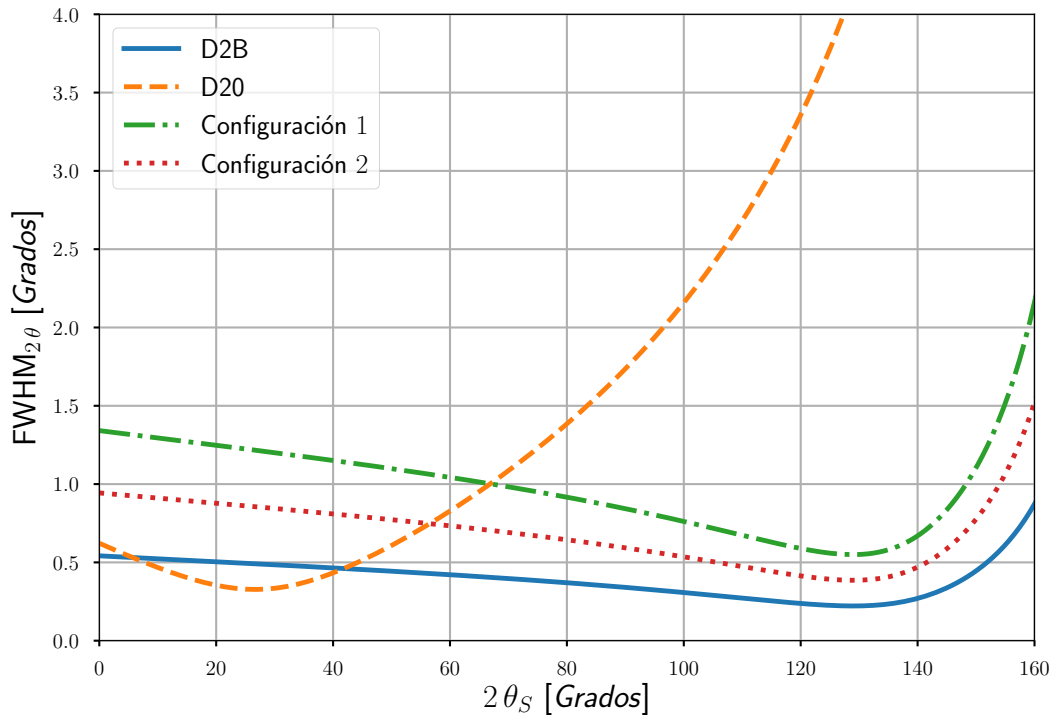


**Figura 4.6:** Comparación de la configuración de Hewat escalada  $K$  veces.

K	Resolución promedio	$L_0$	$Q_{Avg}$
	$15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$		
0,5	$1,160 \times 10^{-3}$	$1,053 \times 10^{-5}$	$1,092 \times 10^5$
1	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,423 \times 10^{-5}$	$1,092 \times 10^5$
2	$4,642 \times 10^{-3}$	$6,738 \times 10^{-4}$	$1,092 \times 10^5$
3	$6,962 \times 10^{-3}$	$2,274 \times 10^{-3}$	$1,092 \times 10^5$

**Tabla 4.2:** Comparación de la configuración de Hewat escalada  $K$  veces.

Para ejemplificar el efecto que acarrea esto, se analizan los casos del difractómetro de alta intensidad  $D20$  y el de alta resolución  $D2B$ , reconocidos instrumentos del laboratorio *ILL*. En la Figura 4.7 se presentan sus curvas de  $FWHM_{2\theta}$  y en la Tabla 4.3 se resume la *performance* de cada configuración. También se incluyen las configuraciones 1 y 2, la primera corresponde a los parámetros de  $D2B$  escalados para obtener la misma resolución instrumental promedio que  $D20$ , mientras que la segunda se ajustó para obtener la misma intensidad  $L_0$  que  $D20$ .



**Figura 4.7:** Comparación de *D2B*, *D20* y las configuraciones 1 y 2.

	$2\theta_M$	$\lambda$ [Å]	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$	$L_0$	$Q_{Avg}$
<i>D20</i>	41,2°	2,41	$1,509 \times 10^{-2}$	$3,794 \times 10^{-3}$	$8,568 \times 10^3$
<i>D2B</i>	135°	1,59	$6,072 \times 10^{-3}$	$7,184 \times 10^{-4}$	$8,799 \times 10^4$
Config. 1	135°	1,59	$1,509 \times 10^{-2}$	$1,103 \times 10^{-2}$	$8,799 \times 10^4$
Config. 2	135°	1,59	$1,057 \times 10^{-2}$	$3,794 \times 10^{-3}$	$8,799 \times 10^4$

**Tabla 4.3:** Comparación de *D2B*, *D20* y las configuraciones 1 y 2.

## 4.4. Nueva metodología de optimización

En esta sección se plantea la metodología de optimización de los parámetros ópticos del instrumento ANDES. Este estudio se sustenta en la teoría descrita en las secciones previas, en la implementación de modificaciones a estos modelos y en el desarrollo de herramientas numéricas aplicadas a los casos de interés.

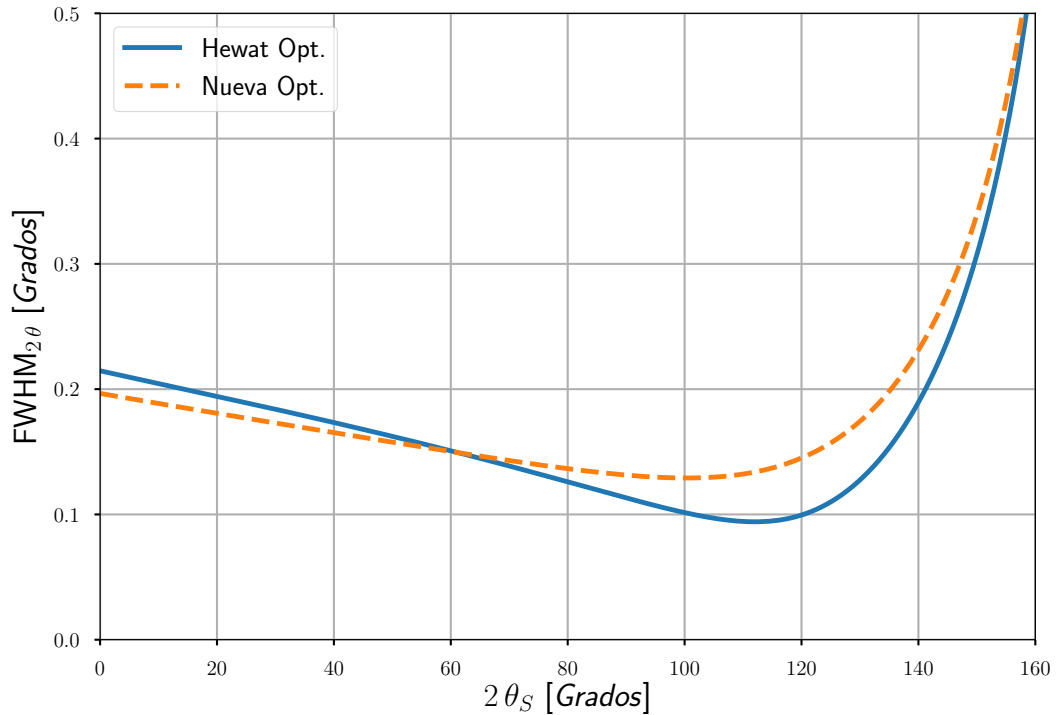
Al estudiar el factor de mérito  $Q_{Avg}$  se puede ver que no tiene una dependencia directa con los parámetros ópticos, ni con  $U$ ,  $V$ ,  $W$ . Lo que gobierna el comportamiento

de  $Q_{Avg}$  es la relación  $U : V : W$ . Por ejemplo, se puede multiplicar estos factores por un coeficiente  $K$ , manteniendo la relación  $U : V : W$ , sin que se modifique  $Q_{Avg}$ .

En vista de esto, se elaboró una rutina de cálculo en el lenguaje Python [56] que, con la ayuda del método *SLSQP* - *Sequential Least Squares Programming* [57], permite minimizar la inversa del parámetro  $Q_{Avg}$ . De esta forma se obtiene la relación  $U : V : W$  óptima para un ángulo  $2\theta_M$  dado. En este proceso se encontró una mejor relación  $U : V : W$  que las publicadas previamente. En la Tabla 4.4 se puede comparar, para una misma resolución instrumental promedio, la nueva configuración y el modelo de Hewat. Por otro lado, en la Figura 4.8 se presenta el comportamiento del  $FWHM_{2\theta}$ .

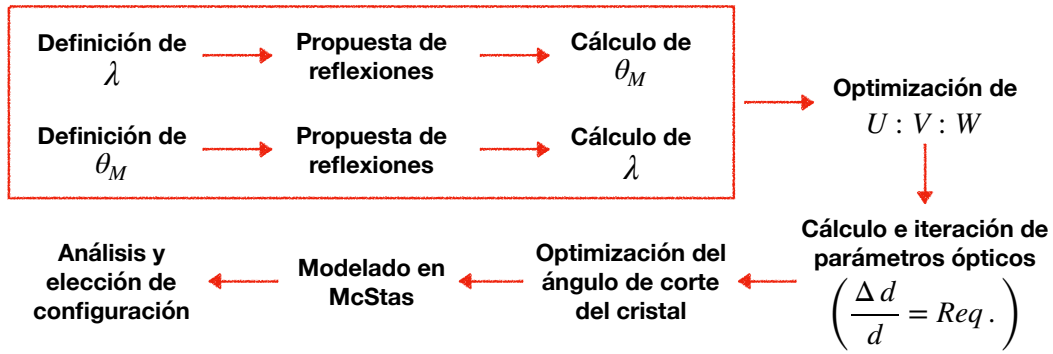
Configuración	Resolución promedio	$L_0$	$Q_{Avg}$
	$15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$		
Hewat	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,423 \times 10^{-5}$	$1,092 \times 10^5$
Hewat Óptimo	$2,321 \times 10^{-3}$	$8,508 \times 10^{-5}$	$1,102 \times 10^5$
Nueva Optimización	$2,321 \times 10^{-3}$	$1,533 \times 10^{-4}$	$1,432 \times 10^5$

**Tabla 4.4:** Comparativa de configuraciones ideales con  $2\theta_M = 120^\circ$ .



**Figura 4.8:** Comparación de la configuración de Hewat optimizada por Cussen y la obtenida con la nueva optimización.

Hasta aquí, la nueva metodología consiste simplemente en aplicar el código desarrollado, definiendo las condiciones de contorno y casos a evaluar para cada aplicación particular. En un caso más realista, también se deben definir parámetros cristalográficos del monocromador. En la Figura 4.9 se resume en un esquema los pasos a seguir en el proceso de optimización.



**Figura 4.9:** Esquema de la metodología de optimización aplicada.

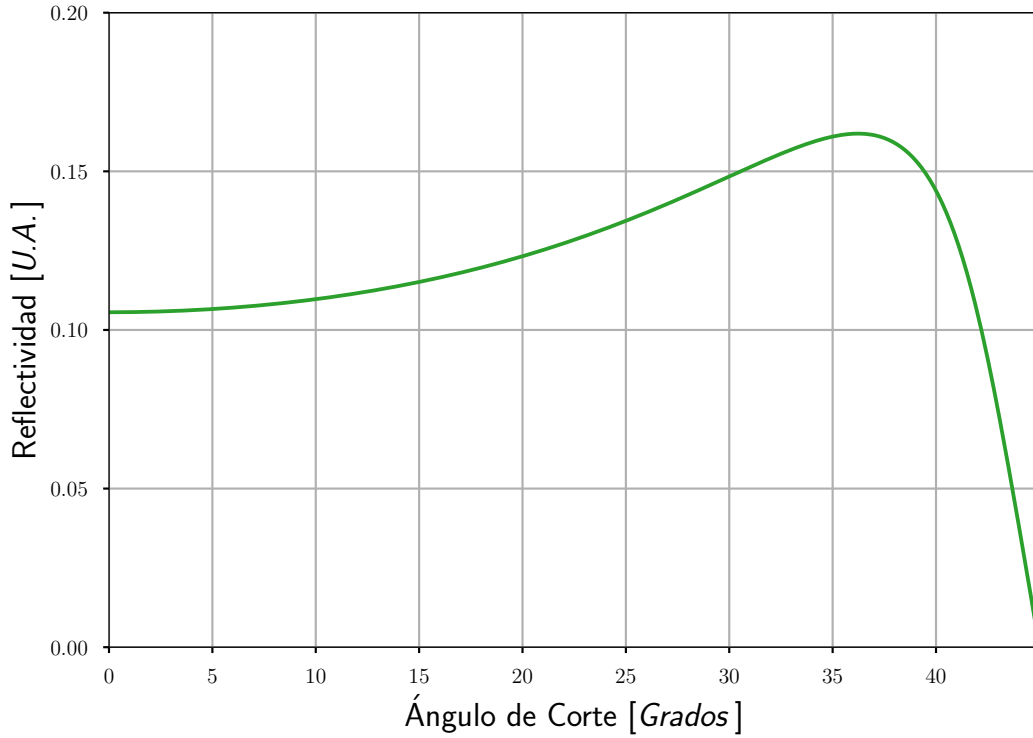
Primero, se debe definir la longitud de onda o el ángulo  $\theta_M$  como parámetro inicial. Esto se puede ver alterado por el objetivo del instrumento, la fuente, limitaciones constructivas o una conjunción de estos factores. Por ejemplo, se puede buscar optimizar el equipo para una longitud de onda particular o se puede contar con un rango angular  $\theta_M$  acotado y por lo tanto se optimiza el instrumento para ese requerimiento.

En segundo lugar, se propone una lista de reflexiones posibles a utilizar. Cabe aclarar que, los monocromadores de materiales con estructura tipo diamante ( $Ge$ ,  $Si$ ) se orientan generalmente con su dirección  $(0, 1, -1)$  en sentido vertical. Esto permite obtener una gran variedad de planos accesibles del tipo  $(h, k, k)$  en el plano de difracción.

Otra particularidad de estas estructuras es que, para una reflexión  $(h, k, k)$  con  $h$  y  $k$  impares, su primer armónico  $(2h, 2k, 2k)$  se ve anulado. Este efecto es muy útil, ya que permite su uso sin necesidad de un filtro adicional. Por otro lado, la influencia del segundo armónico  $(3h, 3k, 3k)$  se ve atenuada por una reflectividad mucho más pequeña  $(R_0(\frac{\lambda}{3}) < 0,01R_0(\lambda))$  y por una menor eficiencia instrumental (efecto de fuente y detector) para bajas longitudes de onda.

Una vez seleccionado un conjunto de posibles reflexiones a evaluar, se debe calcular el ángulo  $\theta_M$  (para un  $\lambda$  fijo) o la longitud de onda resultante (para  $\theta_M$  fijo). En este paso se pueden descartar algunas reflexiones que resulten en ángulos inaccesibles por limitaciones geométricas del instrumento, porque no satisfacen la ecuación de Bragg o porque resultan en longitudes de onda poco útiles para las aplicaciones del instrumento. En algunos casos también se pueden descartar las reflexiones  $(h, k, k)$  con parámetros  $h$  y  $k$  pares, para evitar la contaminación del haz con el primer armónico.

Partiendo de los valores de  $\theta_M$  hallados, se aplica el código desarrollado para obtener la relación  $U : V : W$  óptima. Luego se aplican las ecuaciones de Cussen [53] y se itera hasta obtener parámetros ópticos que cumplan con los requerimientos de resolución instrumental. Con el valor de mosaicidad  $\beta$  recién calculado, se calcula la reflectividad y evalúa el ángulo de corte óptimo de cada reflexión (Figura 4.10). Esto se realiza aplicando los modelos de Sears resumidos en el Apéndice B.



**Figura 4.10:** Reflectividad del plano  $Ge (1, 5, 5)$  para  $2\theta_M = 90^\circ$ .

Por último, se debe modelar cada configuración resultante en el código McStas y evaluar su performance. El planteo de esta metodología resulta de gran interés práctico, ya que permite combatir algunas limitaciones presentes en el modelo de Hewat y Cussen. Entre ellas se encuentran:

- La relación de parámetros  $\alpha_1 : \beta : \alpha_2 : \alpha_3$  de Hewat está definida solo para  $\theta_M = 120^\circ$ .
- Las ecuaciones de Cussen para aplicar la relación  $U : V : W$  de Hewat están limitadas a un rango  $117,8^\circ < 2\theta_M < 146,4^\circ$  dado por la Ecuación 4.13.
- No hay posibilidad de cuantificar los efectos cristalográficos (reflectividad, planos cristalográficos y corte del cristal).
- No se evalúan efectos de otros componentes como detector y fuente.



# Capítulo 5

## Herramientas de cálculo

*“Anyone who considers arithmetical methods of producing random digits is, of course, in a state of sin.”*

— John von Neumann

El diseño de un instrumento de *scattering* de neutrones es una tarea compleja, la cual requiere un enfoque multidisciplinario que involucra aspectos mecánicos, neutrónicos, ópticos y de control, entre otros. Es importante tener en cuenta que los requerimientos científicos están dados por la finalidad del equipo, y su cumplimiento depende principalmente de obtener una configuración óptima para las técnicas que se deseen desarrollar.

Esta tarea implica un estudio y evaluación de *performance*. Un instrumento de estas características resulta un sistema de múltiples variables, pero existen modelos teóricos que describen su comportamiento [41] [52] [47]. En general, estos resultan casos simplificados del problema en cuestión, los cuales tienen un cierto rango de validez.

Una mejor alternativa para este tipo de evaluación, una vez que un conjunto razonable de parámetros ha sido definido, es la utilización de simulaciones numéricas del tipo Monte Carlo que describan el comportamiento de los neutrones y la óptica del sistema. El código McStas [58], desarrollado por DTU - Universidad Técnica de Dinamarca - y el *ILL*, es una herramienta muy difundida en la actualidad para estudiar la física de este tipo de instrumentos.

## 5.1. El método Monte Carlo

### Contexto histórico

Se suelen llamar simulaciones Monte Carlo a un conjunto de herramientas de cálculo numérico que permite encontrar soluciones aproximadas a problemas complejos, a través del muestreo de números aleatorios. Su nombre se debe a la conocida ciudad de Mónaco y a sus casinos, en donde se juega a la clásica *ruleta* que genera resultados aleatorios.

Los precursores del desarrollo de esta técnica, y su aplicación a la física, fueron von Neumann y Ulam [59]. El desarrollo se inició en 1944, en el Laboratorio Nacional de Los Alamos en Estados Unidos, para facilitar los cálculos en la física de neutrones del proyecto Manhattan. En la década de 1970, los desarrollos en el campo computacional permitieron incrementar la complejidad de las estimaciones y así llegar a resultados más precisos [60]. En la Ingeniería Nuclear, estos métodos se comenzaron a aplicar principalmente en problemas complejos de blindaje, diseño de reactores y también como contraste de ciertos cálculos deterministas.

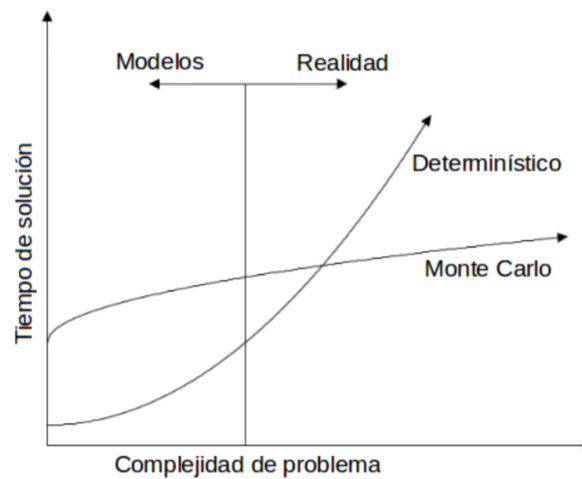
### Conceptos básicos

La solución determinística de un sistema físico se basa en la posibilidad de modelar y resolver analíticamente el sistema físico-matemático. En ciertos casos donde la complejidad lo dificulta, se pueden obtener los resultados mediante la implementación de simulaciones basadas en modelos Monte Carlo, evitando así la necesidad de resolver un sistema de ecuaciones completo.

En la Figura 5.1 se comparan cualitativamente los tiempos de resolución entre los métodos determinísticos y los métodos Monte Carlo. Se observa que, para geometrías complejas, resulta conveniente la resolución mediante métodos estadísticos [61]. En la actualidad, este método se utiliza en diversos campos para analizar sistemas complejos como:

- En la física del transporte de radiación.
- En la resolución de integrales complejas con condiciones de borde.
- En estudios de sensibilidad de mercados financieros.
- En la optimización de funciones de múltiples variables.





**Figura 5.1:** Comparación del tiempo de resolución de un problema por medios determinísticos y por Monte Carlo.

La base de los métodos estadísticos se encuentra en la teoría de probabilidades y estadística, a partir de la cual se plantea la necesidad de tomar una muestra de gran tamaño (simulación de muchos casos) para obtener resultados con una buena confiabilidad y bajo error estadístico. Para que sea posible aplicar este método a un problema en particular, es requisito que el sistema físico-matemático pueda ser descrito por funciones de densidad de probabilidad [62]. En el caso de la física de neutrones, es necesario que los datos nucleares que representan a la física del problema sean lo más realistas posibles para que los resultados sean confiables.

Otro punto crucial reside en la generación de los números aleatorios, los cuales son generados por un dado algoritmo. Para la confiabilidad del método resulta de gran importancia que cada número sea independiente del resto. Esto implica que su algoritmo de generación debe ser de buena calidad, permitiendo así que la secuencia sea lo más *aleatoria* posible. Esto se logra si se genera una distribución uniforme y el período de repetición de los números es muy grande [63], un ejemplo es el algoritmo *Mersenne Twister* que posee un período de  $2^{19937} - 1$  [64].

Las simulaciones consisten en una secuencia de toma de decisiones, basadas en los números generados y las probabilidades estadísticas que modelan el caso en cuestión. Esto permite calcular las variables físicas del problema (distancia recorrida, posición, energía, tipo de interacción, etc.). Con la repetición del proceso y la estadística obtenida se logra llegar a la resolución del caso en estudio.

El esquema de simulación por Monte Carlo se basa en:

- Definición de variables aleatorias en el caso de estudio y sus funciones de distribución de probabilidad.
- Generación de un número aleatorio ( $0 - 1$ ).

- Determinación del valor de la variable en base al número generado y a su distribución de probabilidad.
- Iteración del segundo y tercer punto.
- Recopilación de resultados y análisis estadístico.

Resulta de gran importancia evaluar correctamente los resultados de las simulaciones. Esto implica realizar una estimación del error estadístico del método para medir la confiabilidad de los resultados. Tomando un caso donde  $x$  es la variable a estimar, se define el valor medio según la Ecuación 5.1. En esta expresión  $N$  es la cantidad de casos simulados y  $x_i$  el valor estimado en el caso  $i$  [61].

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (5.1)$$

La varianza asociada a la distribución se define según la Ecuación 5.2, mientras que el error  $s_{\bar{x}}$  según la Ecuación 5.3. Tomando todo esto en cuenta, la variable se expresa como:  $x = \bar{x} \pm s_{\bar{x}}$  [61]. Cabe destacar que el error relativo es proporcional a  $1/\sqrt{N}$ , es decir, cuanto mayor es número de partículas simuladas menor será el error del cálculo.

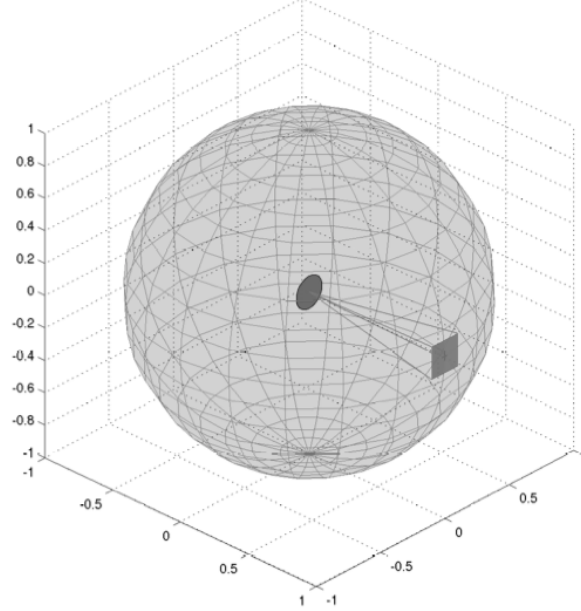
$$s_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i^2 - \bar{x}^2) \quad (5.2)$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s_x^2}{N}} \quad (5.3)$$

A razón de la importancia que tiene esto, es que surgen los llamados *métodos de reducción de varianza*. Estos tienen como objetivo reducir los errores estadísticos que afectan las simulaciones. Existen diversas técnicas, pero los empleados principalmente en programas como McStas son:

- **Factor de peso:** Esto implica la incorporación del concepto del *peso de una partícula*, y la modificación de este valor en base a las interacciones que sufre. En este caso, la variable a estimar estará relacionada con la suma de los pesos de las partículas y no con el número de partículas [58]. Por ejemplo, si un monocromador de neutrones posee una reflectividad del 10 %, el peso de neutrón incidente será multiplicado por 0,10.
- **Asignación de importancia:** Analizando qué parámetros espaciales son los que tienen un impacto mayor sobre los resultados finales, se puede optimizar el método de muestreo basado en estas regiones más influyentes [65]. Un caso muy utilizado es el del *direccionamiento* que se puede aplicar, por ejemplo, en la fuente

modelada, ver Figura 5.2 [58]. Esto implica simular solo las partículas que intervienen en el sistema y afectar su peso por el factor geométrico correspondiente al ángulo sólido ( $\Delta\Omega/4\pi$ ).



**Figura 5.2:** Ejemplo del direccionamiento de una fuente. Solo se simulan los neutrones emitidos en cierta dirección, y se afecta su peso por un factor geométrico.

- **Muestreo estratificado:** Para asegurar distribuciones uniformes, se suelen dividir los parámetros espaciales en varios subespacios (como por ejemplo una fuente) y realizar muestreos parejos entre todas las regiones [65]. Esto permite repartir  $N$  eventos en  $D$  regiones, simulando  $N/D$  eventos en cada una.
- **Multiplicación de partículas:** Algunos códigos permiten multiplicar el número de eventos, disminuyendo el peso de cada partícula, mejorando así la estadística de la simulación.

## Ejemplo de cálculo por Monte Carlo

Un clásico ejemplo de la aplicación de Monte Carlo, relacionado a la física de neutrones, es la determinación de la distancia a recorrer por un neutrón hasta su próxima colisión (en un medio homogéneo). En este caso se sortea un valor aleatorio  $\lambda$  ( $0 < \lambda < 1$ ) para la distribución acumulada de probabilidad de interacción  $f(x)$ , según la Ecuación 5.4 [61].

$$f(x) = \int_0^x p(l) dl = \int_0^x \Sigma_t e^{-\Sigma_t l} dl = \lambda \quad (5.4)$$

La función de distribución de probabilidad de interacción es  $p(l)$ , donde  $l$  es la distancia a la que se da la interacción y  $\Sigma_t$  es la sección eficaz macroscópica total de interacción. A partir de esto se despeja  $x$  y se obtiene la distancia que recorrerá el neutrón hasta su próxima interacción con la Ecuación 5.5.

$$\lambda = 1 - e^{-\Sigma_t x} \rightarrow x = \frac{-\ln(1 - \lambda)}{\Sigma_t} \quad (5.5)$$

Otro caso relevante consiste en la determinación del tipo de reacción que ocurre para el neutrón que sufre una interacción. En este caso se confecciona una función de distribución de probabilidades en base a las secciones eficaces microscópicas ( $\sigma$ ). Donde, por ejemplo, el cociente  $\sigma_a/\sigma_t$  representa la probabilidad de que la interacción sea una absorción.

## 5.2. Código McStas

El código de cálculo McStas es una herramienta de simulación de trazado de rayos basada en Monte Carlo [58]. Sus aplicaciones principales son el estudio, optimización y diseño de instrumentos de dispersión de neutrones [66], como también la implementación de experimentos virtuales [67].

El trazado de rayos por Monte Carlo implica el estudio de la radiación que se propaga en una dirección (rayo o haz) y puede ser absorbida o dispersada en otra dirección, pero no convertida en otro tipo de radiación [58].

Los instrumentos de *scattering* de neutrones resultan una conjunción de componentes ópticos que modifican las características del haz. Si bien existen modelos analíticos simples que describen el comportamiento de componentes como las guías de neutrones, los *choppers*, selectores de velocidad, monocromadores, etc., solo resultan válidos cuando se aplican individualmente. Sin embargo, los instrumentos reales involucran un gran número de componentes, introduciendo una complejidad difícil de describir analíticamente [58].

Para resolver esta complejidad, se puede aplicar el código mencionado. Esto permite analizar los diferentes procesos sufridos por los neutrones que se propagan y estimar la *performance* del instrumento.

Inicialmente, los códigos de este tipo se desarrollaron de forma independiente y con el objetivo de resolver problemas puntuales. A partir de mediados de la década de 1990 comenzaron a desarrollarse códigos abiertos y colaborativos, con una variedad de modelos de componentes ópticos. En la Tabla 5.1 se presenta un resumen de los códigos más utilizados en la actualidad.

Nombre	Lugar de origen	Año de origen
<i>NISP</i>	Los Alamos National Lab.	1970's
<i>RESTRAX</i>	Nuclear Physics Institute	1996
<i>McStas</i>	Risø DTU - ILL	1999
<i>VITESS</i>	Helmholtz Zentrum Berlin	1999
<i>IDEAS</i>	Oak Ridge National Lab.	2000

**Tabla 5.1:** Códigos Monte Carlo de trazado de rayos de neutrones.

McStas permite realizar modelos que incluyen la entrada del neutrón al canal de extracción del reactor, la conformación del haz, su interacción con la muestra y posterior registro en el sistema de detección. Todos los componentes descritos en la Sección 3.2 están incluidos en las bibliotecas de componentes del programa y se incluyen en el modelo para analizar numéricamente su *performance*.

El código se maneja en un meta-lenguaje de alto nivel que el usuario utiliza para describir el instrumento, a través de la interfaz gráfica del programa *GUI* o por medio de algún otro editor de texto [68]. Luego, el programa lo compila automáticamente en un código *ISO-C* para ser ejecutado.



## Capítulo 6

# Validación del modelo de McStas de un difractómetro de polvos

*“There’s no sense in being precise when you don’t even know what you’re talking about.”*

— John von Neumann

Como se mencionó previamente, el diseño de un instrumento de *scattering* de neutrones es una tarea compleja, que debe tener en cuenta los requerimientos científicos dados por la finalidad del equipo.

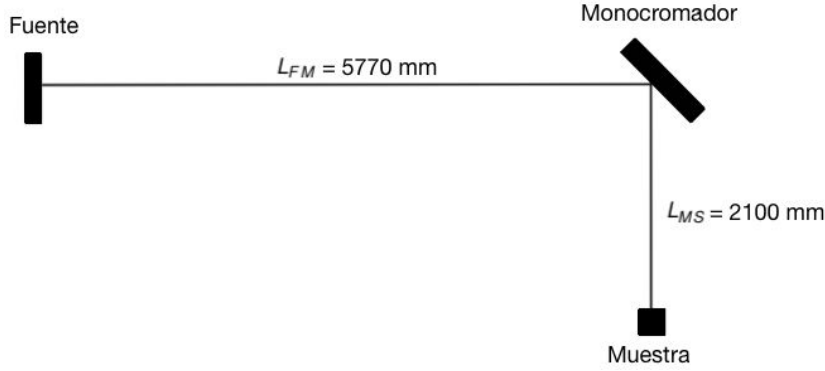
En el Capítulo 4 se describieron algunos modelos teóricos de la óptica neutrónica. En general, estos resultan casos simplificados del problema en cuestión, los cuales tienen un cierto rango de validez. Sin embargo, resulta útil evaluar estos casos para validar el código. Con esta finalidad se analizan 3 casos: el enfocado del haz en la posición de la muestra por medio del curvado vertical del monocromador, el comportamiento del  $FWHM_{2\theta}$  en función del ángulo de *scattering* en la muestra ( $2\theta_S$ ) y el flujo obtenido en muestra.

### 6.1. Curvatura del monocromador

En esta sección se describen los análisis realizados para estudiar el efecto del enfoque del monocromador en la muestra, al variar el radio de curvatura vertical ( $R_V$ ), para distintas distancias fuente-monocromador ( $L_{FM}$ ), monocromador-muestra ( $L_{MS}$ ) y ángulo de difracción en el monocromador ( $2\theta_M$ ). Esto se contrasta con la bibliografía [47] donde se propone que los cristales del monocromador se orienten copiando la curvatura  $R_V$  descrita según la Ecuación 6.1, para enfocar el haz en la posición de la muestra.

$$\frac{2 \times \sin \theta_M}{R_V} = \frac{1}{L_{FM}} + \frac{1}{L_{MS}} \quad (6.1)$$

En la Figura 6.1 se muestra un esquema del modelo analizado y a continuación se detallan los parámetros principales del modelo simulado.



**Figura 6.1:** Esquema del modelo simulado en el plano de difracción.

## Fuente

- Distribución de Maxwell con máximo en 313 K (isotrópica).
- Geometría = 5 mm × 5 mm (*ancho* × *alto*).

## Monocromador

- Germanio (5, 1, 1) mosaico, en reflexión simétrica ( $2\theta_M = 88,53^\circ$ ).
- Cristales de 2,75 mm × 140 mm (*ancho* × *alto*).
- 51 cristales (a fin de copiar razonablemente bien la curvatura).
- Mosaicidad  $\beta = 25'$ .

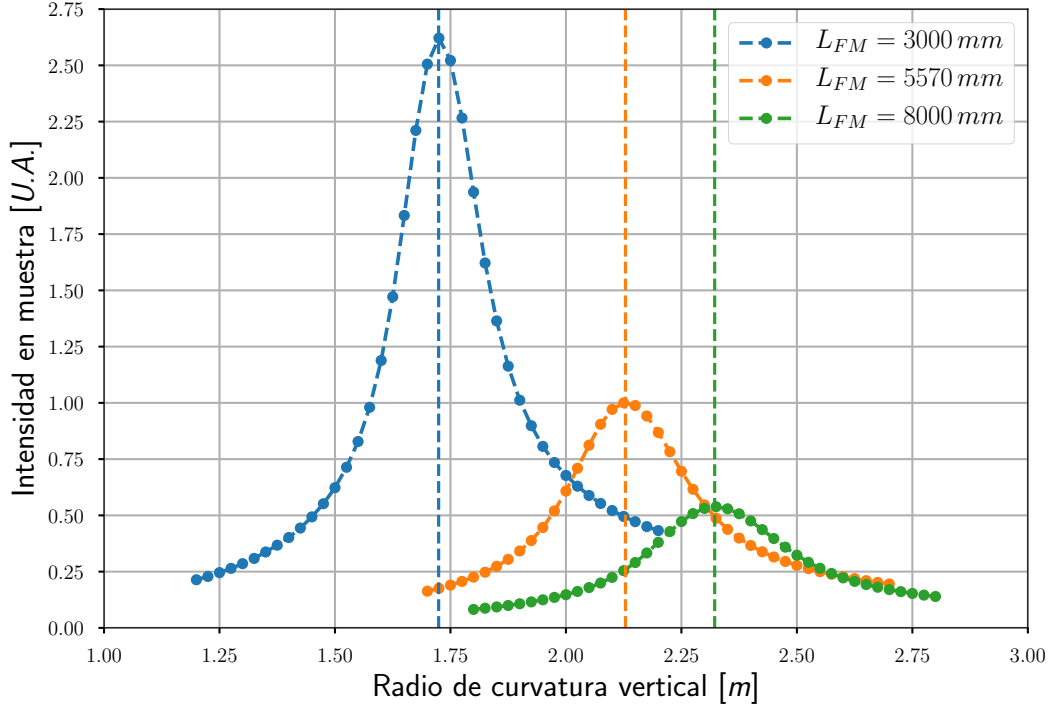
## Muestra

- Geometría = 5 mm × 5 mm (*ancho* × *alto*).
- Material: Aluminio (polvo).

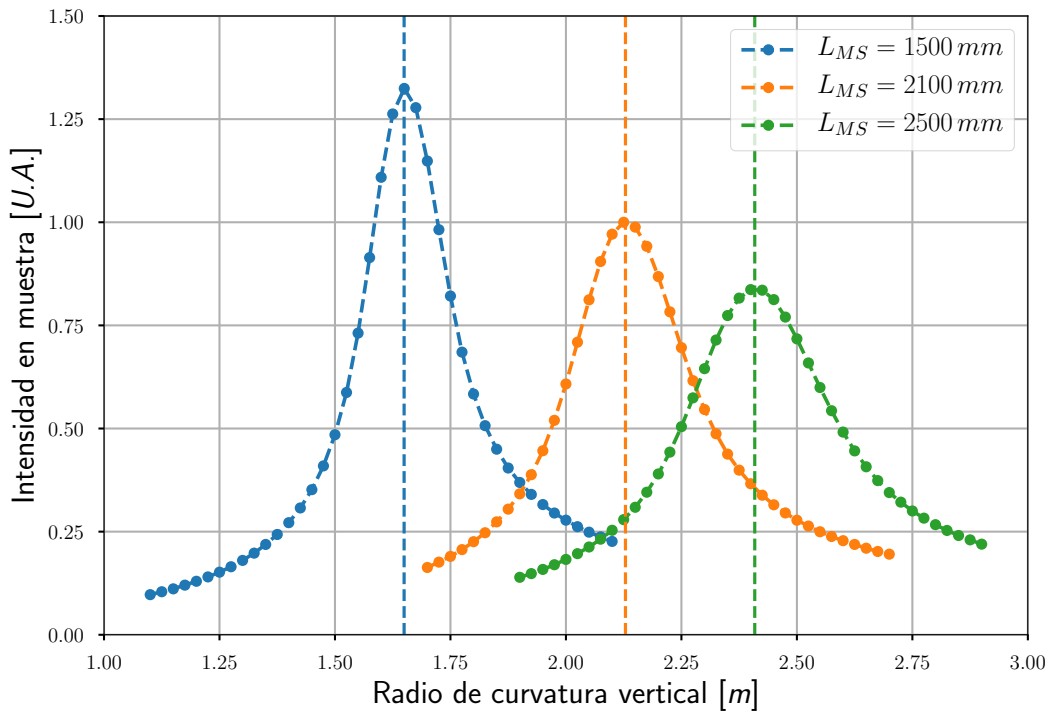
Se procede a realizar un conjunto de simulaciones variando el radio de curvatura vertical del monocromador para diferentes configuraciones, en las cuales se evalúa la intensidad integrada en la muestra. En las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se presentan las gráficas normalizadas para diferentes distancias  $L_{FM}$ ,  $L_{MS}$  y ángulo  $2\theta_M$  en función radio  $R_V$ .



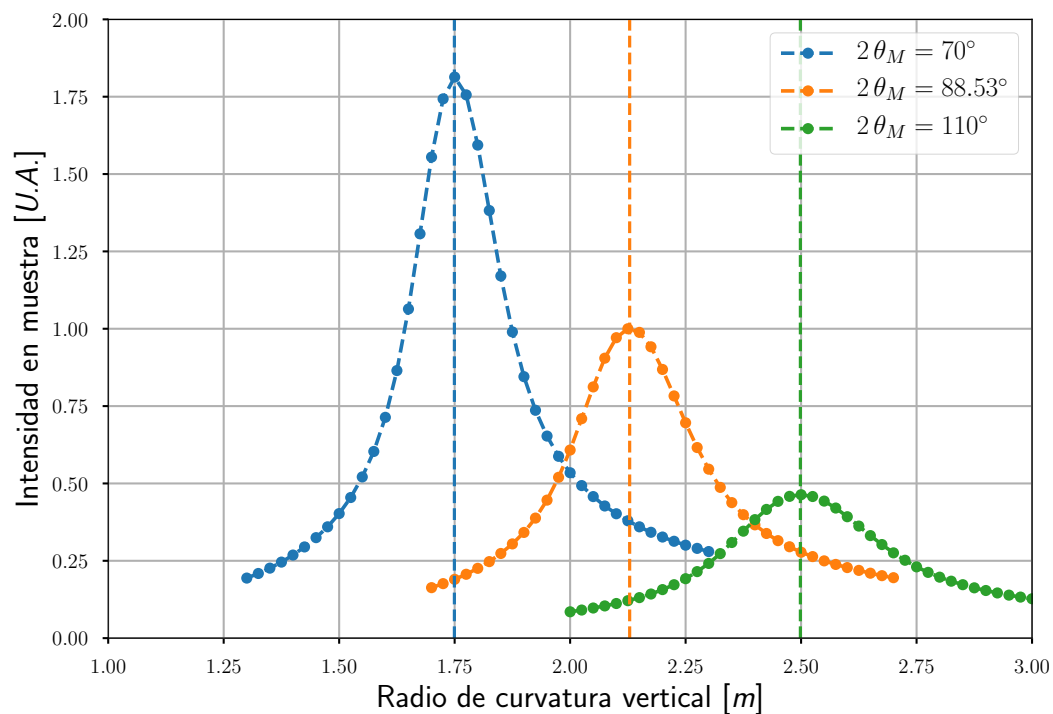
Las líneas verticales punteadas representan los valores predichos por la Ecuación 6.1 para cada configuración. La Figura 6.5 condensa los datos de las gráficas previas, contrastando el modelo simulado en McStas con la teoría de la Ecuación 6.1.



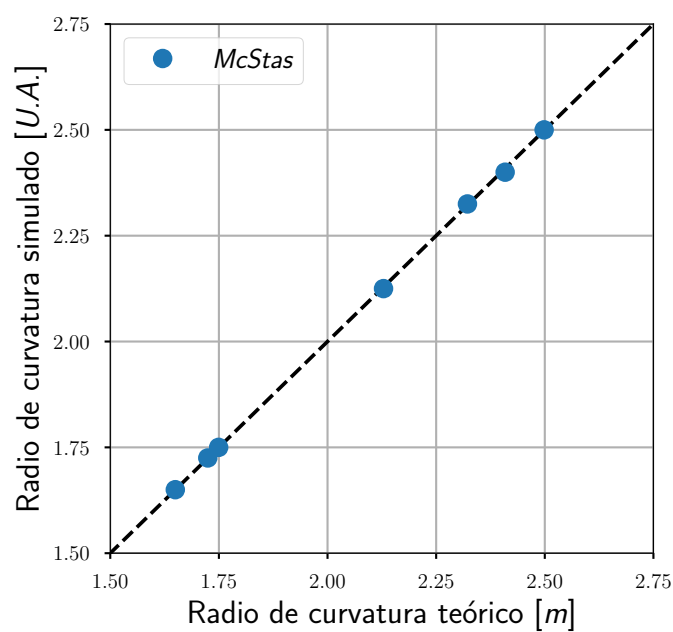
**Figura 6.2:** Intensidad registrada en la muestra para diferentes distancias  $L_{FM}$ .



**Figura 6.3:** Intensidad registrada en la muestra para diferentes distancias  $L_{MS}$ .



**Figura 6.4:** Intensidad registrada en la muestra para diferentes ángulos  $2\theta_M$ .



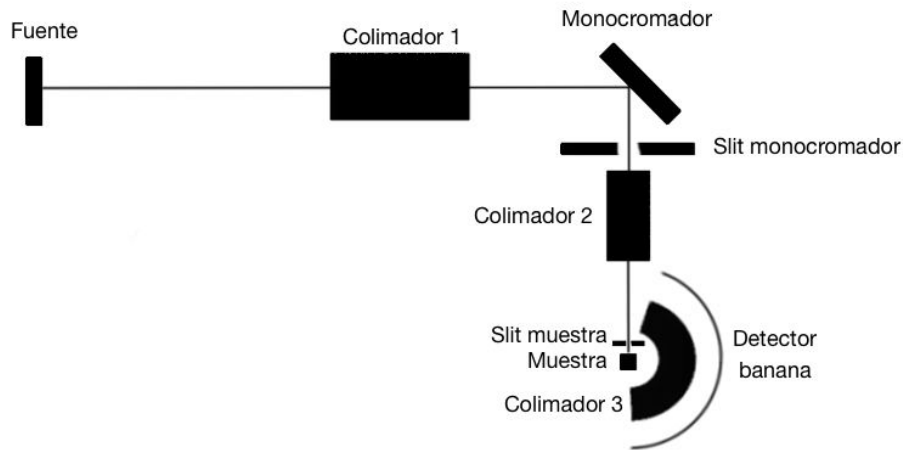
**Figura 6.5:** Acuerdo del valor óptimo de  $R_V$  entre la Ecuación 6.1 y McStas.

Se puede observar que en el modelo analizado en McStas se corresponde, en todos los casos, con el modelo óptico. La diferencia promedio entre teoría y simulación, para estos casos analizados, resulta menor al 1 %.

## 6.2. Estudio de la resolución angular

En esta sección se estudia el comportamiento de la resolución angular ( $FWHM_{2\theta}$ ) del instrumento para diferentes configuraciones. Esto se contrasta con trabajos publicados por Caglioti y Hewat [41] [52], explicados en detalle en el Capítulo 4.

En la Figura 6.6 se esquematiza el modelo evaluado. Este resulta el mismo que se aplica en la sección anterior (6.1), con el agregado de un colimador radial ( $\alpha_3$ ) y un detector tipo *banana* para registrar el difractograma. A continuación se detallan las características de estos componentes adicionales.



**Figura 6.6:** Esquema modificado del modelo simulado.

### Colimador 3

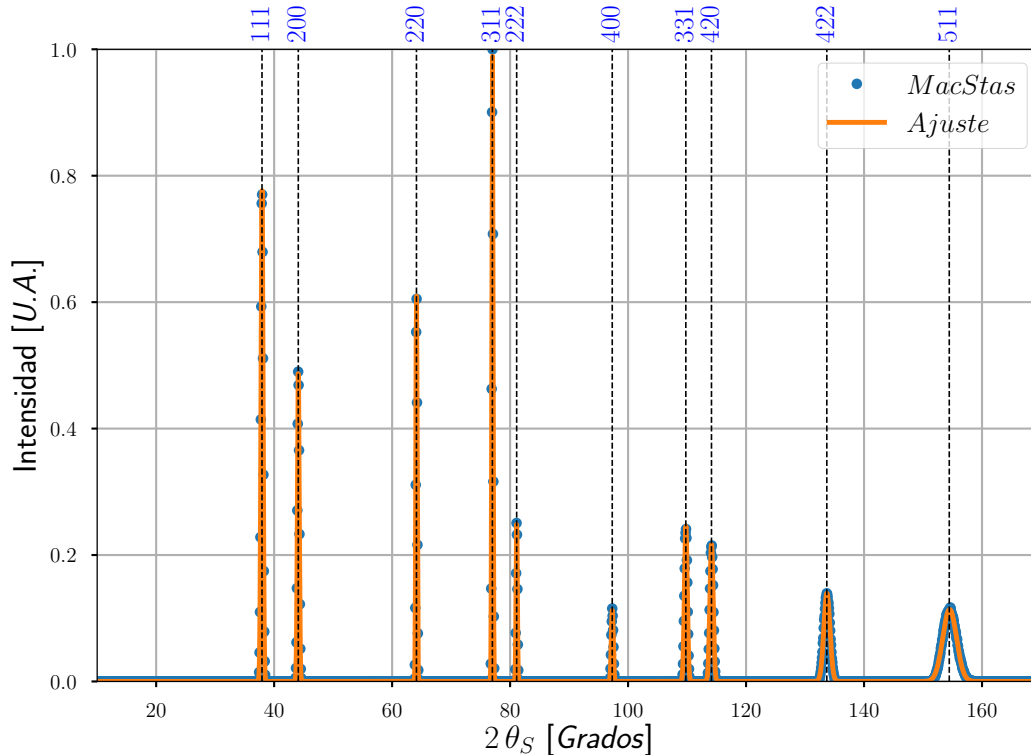
- Divergencia  $\alpha_3 = 15'$ .
- Rango angular  $10^\circ - 170^\circ$  (centro en la muestra).
- Radio interno = 700 mm.
- Geometría = 300 mm  $\times$  350 mm (*ancho  $\times$  alto*).

## Detector banana

- Altura = 300 mm.
- Rango angular  $10^\circ - 170^\circ$  (centro en la muestra).
- Distancia  $L_{SD} = 1100$  mm (radio del detector).

En una primera instancia se optimizó la curvatura del monocromador para obtener la mayor intensidad en la muestra. Luego, se estudiaron 3 configuraciones con muestras de polvo de Aluminio. Se analizaron los difractogramas obtenidos, ajustando los picos simulados con un modelo de Pseudo-Voigt que permite obtener la posición,  $FWHM_{2\theta}$  e intensidad de cada pico para su posterior análisis.

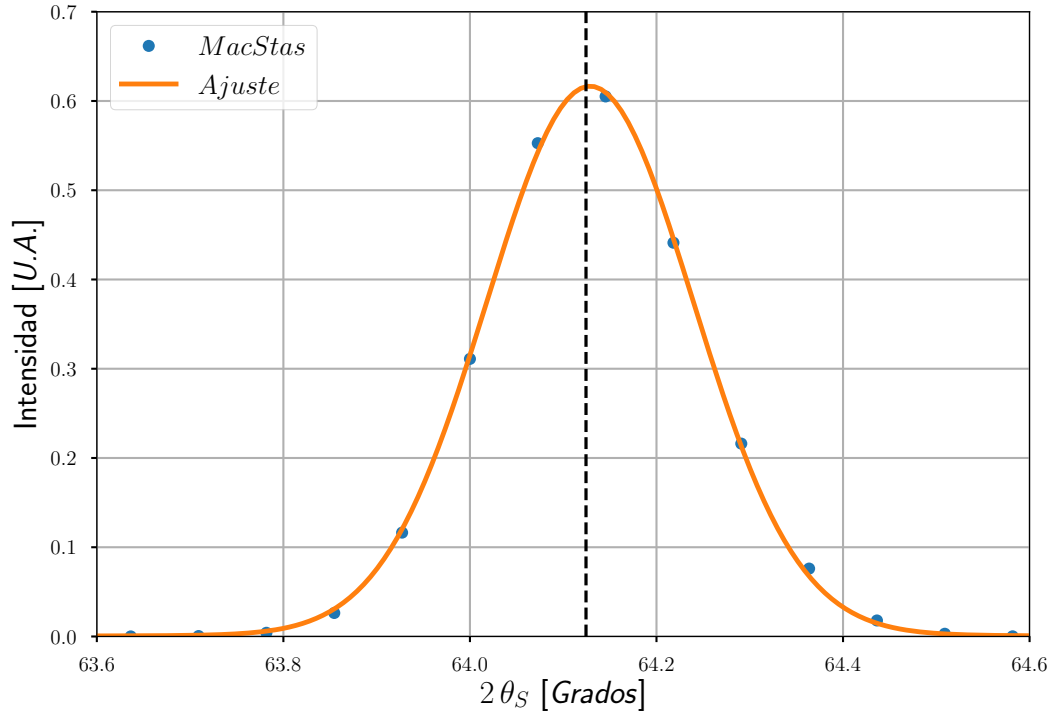
En la Figura 6.7 se muestra uno de los difractogramas. Las líneas verticales punteadas corresponden a la ubicación teórica del pico, mientras que los números en la parte superior del gráfico son los índices de Miller ( $h, k, l$ ) de dicha reflexión. En la Figura 6.8 se presenta un detalle del difractograma anterior para ver el acuerdo entre el ajuste y los puntos simulados.



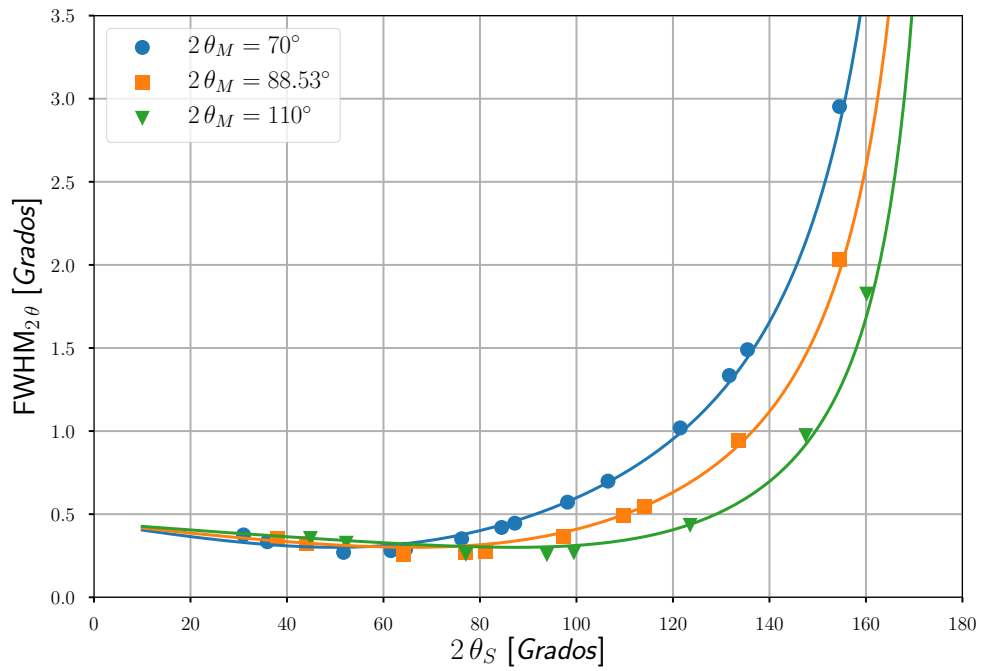
**Figura 6.7:** Difractograma de una muestra de Aluminio.

En la Figura 6.9 se muestran los resultados obtenidos para diferentes ángulos  $2\theta_M$ . Los puntos corresponden al  $FWHM_{2\theta}$  de cada pico simulado, mientras que las líneas corresponden a la teoría propuesta por Caglioti en la Ecuación 4.2. Se llega a una

buena correlación, obteniendo una diferencia promedio entre el  $FWHM_{2\theta}$  de los picos simulados y la teoría de  $\sim 5\%$  en el rango  $15^\circ < 2\theta_S < 170^\circ$ .



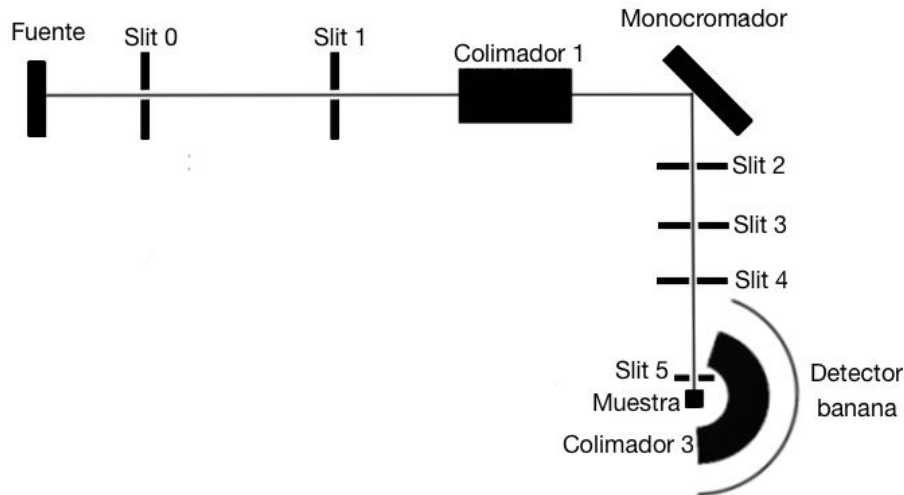
**Figura 6.8:** Detalle del difractograma para el pico de la reflexión (220).



**Figura 6.9:** Comparación de configuraciones con diferentes ángulos  $2\theta_M$ . Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti.

### 6.3. Evaluación del flujo neutrónico en muestra

En esta sección se modela el difractómetro Stress-Spec del reactor *FRM-II* y se contrasta el flujo obtenido en muestra con datos experimentales del instrumento reportados en diversas publicaciones [69] [70]. En la Figura 6.10 se puede observar un esquema del modelo empleado y en la Tabla 6.1 se resumen las especificaciones y posiciones de los componentes.



**Figura 6.10:** Esquema del modelo simulado de Stress-Spec, en el plano de difracción.

Tomando como punto de partida el flujo neutrónico reportado en el monocromador del instrumento [69], se calcula el flujo en la muestra. En la Tabla 6.2 se presentan los valores de flujo obtenidos y se los compara con las mediciones reportadas [69] [71].

Los resultados de las simulaciones deben corregirse por dos efectos experimentales: la disminución de la reflectividad máxima teórica y la atenuación en aire en el trayecto monocromador - muestra. El primer caso corresponde a un coeficiente de corrección de 0,80, efecto que fue estudiado en diversas publicaciones para monocromadores de Germanio y Grafito pirolítico [72] [73]. En el segundo, se debe calcular la atenuación tomando en cuenta la distancia entre el monocromador y la muestra, ver Apéndice D.

Componente	Dimensiones [mm] ( <i>ancho</i> $\times$ <i>alto</i> )
Fuente	$80 \times 120$
Slit 0	$80 \times 120$
Slit 1	$78 \times 92$
Colimador $\alpha_1 = 15'$	$72 \times 90 \times 380$
Monocromador 1 $Ge(5, 1, 1)$	7 Cristales de $20\text{ mm} \times 140\text{ mm}$ $\beta = 25'$
Monocromador 2 $PG(0, 0, 2)$	7 Cristales de $20\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ $\beta = 40'$
Slit 2	$60 \times 140$
Slit 3	$60 \times 100$
Slit 4	$20 \times 40$
Slit 5	$2 \times 10$
Muestra	$2 \times 10$
Colimador radial $\alpha_3 = 15'$ $10^\circ < 2\theta_S < 170^\circ$	$R_{in} = 200$ $R_{out} = 750$ $altura = 300$
Detector $10^\circ < 2\theta_S < 170^\circ$	$L_{SD} = 1035$ $altura = 300$

**Tabla 6.1:** Configuración del modelo Stress-Spec.

Monocromador	Reflexión	$\lambda$ [Å]	$2\theta_M$	Medición $\times 10^7$ [n/cm <sup>2</sup> seg]	Simulación $\times 10^7$ [n/cm <sup>2</sup> seg]
<i>Ge</i> (5, 1, 1)	(5, 1, 1)	1,52	88,53°	1,4	1,43 ± 0,04
<i>Ge</i> (5, 1, 1)	(5, 1, 1)	1,30	73,7°	1,7	1,75 ± 0,05
<i>Ge</i> (5, 1, 1)	(3, 1, 1)	2,00	73,44°	2,4	2,49 ± 0,05
<i>PG</i>	<i>PG</i> (0, 0, 2)	4,00	73,19°	5,7	6,44 ± 0,80
	+(0, 0, 4)	2,00			

**Tabla 6.2:** Flujo en muestra para las diferentes configuraciones simuladas.

Cabe destacar que para el caso del Germanio, los errores reportados son estadísticos y surgen del proceso de simulación. En el caso del monocromador de Grafito pirolítico se incluye también el efecto de la incerteza en la mosaicidad del cristal, reportado en 25 % [69]. Por otro lado, las mediciones de flujo en Stress-Spec fueron realizadas con hojuelas de oro pero no se reporta el error experimental.

Así y todo se puede observar que, aplicando los factores de corrección reportados en bibliografía, se llega a un buen acuerdo. Parte de los casos simulados caen dentro del rango de incertidumbre y el resto presentan una diferencia menor al 2 %.



# Capítulo 7

## Diseño preliminar de ANDES

*“In the silence of the mountain there is much you can learn.”*

— Dennis McKay

En este capítulo se presenta con mayor detalle al difractómetro *ANDES*, incluyendo su emplazamiento, y las configuraciones propuestas para cumplir con los requerimientos de las técnicas de difracción presentadas en la Sección 3.4. También evalúa la performance de estas configuraciones preliminares con McStas.

### 7.1. Objetivos del instrumento

El estudio de calidad y confiabilidad de piezas complejas, ya sean autopartes, piezas de siderurgia, recipientes en reactores nucleares, etc. se ha convertido en una aplicación estelar entre las técnicas experimentales con haces de neutrones. Las mediciones tradicionales requieren la destrucción del componente, mientras que las técnicas no destructivas comúnmente empleadas sólo pueden ofrecer una caracterización a nivel superficial, y casi siempre sobre muestras pequeñas que no representan totalmente la situación y geometría real.

Por otro lado, los modelados computacionales han avanzado notablemente pero requieren de datos experimentales, ya sea como datos de entrada o bien como validación. Mediante las técnicas neutrónicas, es posible realizar diversos tipos de ensayos que aporten datos con estos fines, y así mejorar la calidad de componentes industriales, optimizar los criterios de diseño y mejorar los modelos, entre otras cosas.

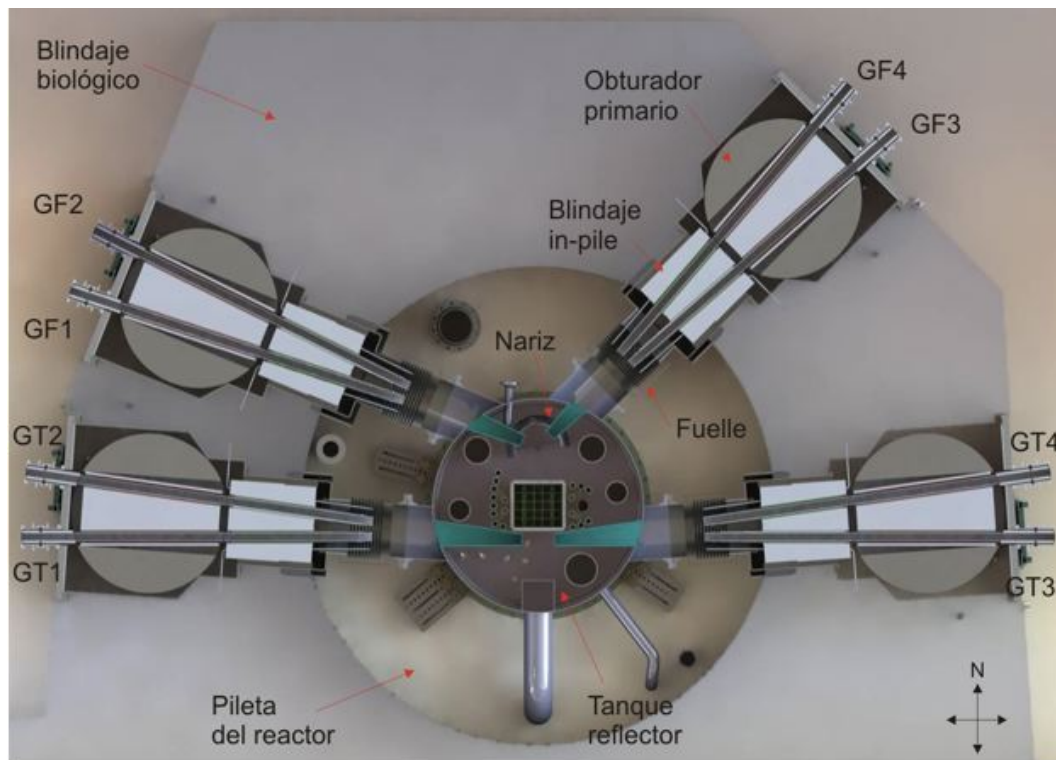
Por estos motivos, el difractómetro multipropósito *ANDES* tiene como objetivo prestar servicios de análisis no destructivo de objetos y muestras por el método de difracción de neutrones. Estos estudios podrán realizarse sobre componentes intactos (piezas mecánicas, objetos de arte, etc), o sobre muestras pequeñas sujetas a condicio-

nes extremas de temperatura, presión o sollicitación mecánica. Debido a su ubicación, en el *Centro Atómico Ezeiza*, y a su capacidad de analizar objetos de gran porte, el equipo permitirá optimizar los procesos de producción y calificar los componentes de la industria metal-mecánica ubicada en ese predio (*FAE, CONUAR*).

Si bien el objetivo principal del instrumento es la medición de tensiones, también existe un amplio interés de la comunidad científica local en aplicar diversas técnicas de difracción de polvos. Por este motivo, se propone dotar al *RA-10* de un difractómetro con carácter multipropósito, versátil y de diseño modular, que permita cambiar en forma sencilla los componentes y variables principales de la óptica neutrónica para cumplir con los requerimientos de las diversas técnicas de interés (Sección 3.4).

## 7.2. Emplazamiento del instrumento

Las longitudes de onda requeridas por todas las técnicas propuestas corresponden al rango térmico. Por esta razón se considera instalar el difractómetro en uno de los haces térmicos del reactor *RA-10*. En la Figura 7.1 se puede observar un modelo del reactor y los canales de extracción de haces. Los posibles conductos a utilizar son *GT1* y *GT2*, accesibles en el edificio de guías, y los conductos *GT3* y *GT4*, en el edificio del reactor (ver Figura 7.2).



**Figura 7.1:** Modelo del núcleo del *RA-10* y los canales de extracción de haces.



**Figura 7.2:** Modelo de las instalaciones del reactor *RA-10*.

Las principales características de los haces del reactor *RA-10* se presentan en la Tabla 7.1 [4]. El canal *GT4* no ha sido calculado debido a que el mismo se encuentra bloqueado por un tapón removible [74].

Conducto	Flujo $\left[\frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}\right]$	Divergencia	Flujo a 35 <i>meV</i> $\left[\frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg meV}}\right]$
<i>GT1</i>	$2,7 \times 10^9$	$0,8^\circ$	$2,2 \times 10^7$
<i>GT2</i>	$2,8 \times 10^9$	$0,8^\circ$	$2,2 \times 10^7$
<i>GT3</i>	$2,3 \times 10^{10}$	$2^\circ$	$3,5 \times 10^8$
<i>GT4</i>	-	-	-

**Tabla 7.1:** Características de los haces de neutrones del *RA-10* en la pared del bunker.

Como se puede ver, el flujo integrado en el hall del reactor es  $\sim 10$  veces mayor a los valores esperados en el hall de guías. Cabe destacar que estos cálculos corresponden a posiciones en la pared del reactor y la pared del bunker de guías. El monocromador de ANDES se ubicaría a una distancia de  $\sim 2,5 \text{ m}$  de dichas paredes.

Un parámetro importante a evaluar es el flujo diferencial en el monocromador para las energías que son estrictamente de interés para la medición de tensiones internas y otras técnicas de polvos ( $\sim 35 \text{ meV}$  o  $\sim 1,5 \text{ \AA}$ ). Esto se estima en  $2,2 \times 10^7 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  para el conducto *GT1* y *GT2*, y  $3,5 \times 10^8 \frac{n}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$  para *GT3* [42].

Desde el punto de vista de la divergencia angular, los haces  $GT1$  y  $GT2$  tienen una divergencia de  $\sim 0,8^\circ$  y el  $GT3$  de  $\sim 2^\circ$ . A modo de comparación,  $\sim 1,5^\circ$  es el rango angular típico de los neutrones incidentes sobre el monocromador en un escáner de tensiones, cuando se utilizan monocromadores del tipo *Bent Perfect Crystal* [75].

En vista de estas consideraciones, se propone instalar el instrumento en el haz  $GT3$  del hall del reactor. Cabe destacar que el haz que emerge de  $GT3$  está compuesto por  $\sim 35\%$  de neutrones rápidos [76] que deberán ser blindados y filtrados, tanto por seguridad radiológica como para obtener un menor fondo en las mediciones. Esto demandará la utilización de un filtro y la construcción de un blindaje de dimensiones considerablemente mayores que las requeridas por un instrumento instalado en una guía.

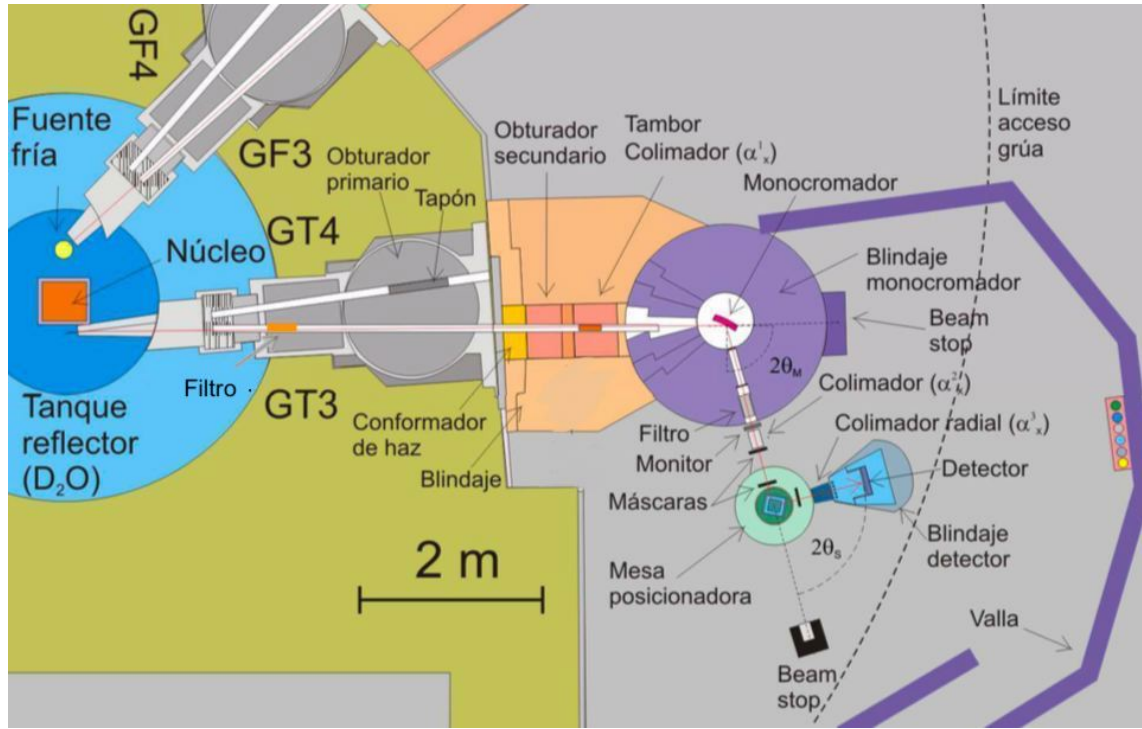
### 7.3. Configuraciones preliminares

El diseño propuesto para el instrumento se basa en el del difractómetro *Stress-Spec* instalado en el reactor *FRM-II* de la Universidad Técnica de Munich. Este instrumento ha sido optimizado para la medición de tensiones y texturas. Se encuentra ubicado en un haz térmico, sobre la pared del reactor. Su haz posee una divergencia máxima de  $\sim 1,6^\circ$ , un flujo térmico de  $9 \times 10^9 \frac{n}{cm^2 seg}$  y rápido de  $5,4 \times 10^8 \frac{n}{cm^2 seg}$  en la posición del monocromador [69].

La Figura 7.3 muestra un esquema del difractómetro propuesto, ubicado sobre el conducto  $GT3$  del reactor *RA-10*. La primera etapa de conformación del haz policromático se da dentro de la pared del reactor por un conducto de  $70\text{ mm}$  de ancho y  $150\text{ mm}$  de alto que atraviesa el colimador *in-pile* y el obturador primario.

Dentro del conducto del *in-pile* se incluirá un filtro, con el objetivo de disminuir la componente de neutrones rápidos que posee el haz de  $GT3$ . Como se mencionó previamente, este haz cuenta con un  $\sim 35\%$  de neutrones rápidos [76], mientras que el instrumento de referencia solo tiene un  $\sim 6\%$  [69] (y no utiliza filtro). A razón de esto, se propone incluir un filtro de zafiro de  $8\text{ cm}$  que reduce la componente de neutrones indeseados al mismo valor ( $\sim 6\%$ ) [77].

En la salida de la pared del reactor, se acoplará el blindaje con todos los sistemas ópticos y mecánicos que forman parte de la segunda etapa de conformación del haz policromático. En este caso se cuenta con un conformador de haz que permite redefinir la sección transversal del haz y un sistema de intercambio de colimadores *Söller* ( $\alpha_1$ ). Dentro de este blindaje también se cuenta con un obturador secundario.



**Figura 7.3:** Emplazamiento de *ANDES* y sus componentes en el conducto *GT3*.

Por otro lado, el blindaje del monocromador consiste en un tambor cilíndrico formado por varias secciones circulares apiladas verticalmente. La sección intermedia, ubicada a la altura del haz, contará con aperturas para la entrada del haz policromático y para la salida del haz monocromático dispersado por el monocromador. El ángulo  $2\theta_M$  será variable para seleccionar distintas longitudes de onda con el mismo cristal. La región central donde se aloja el monocromador tendrá un diámetro interno de  $\sim 600\text{ mm}$ . En este recinto se montarán 3 monocromadores con un sistema de intercambio y alineación comandado de forma remota.

El haz monocromático emergente será monitoreado con un detector de muy baja eficiencia. En algunas aplicaciones este haz es conformado nuevamente por un filtro y/o un colimador ( $\alpha_2$ ). También se contará con un sistemas de *slits* que permitan definir la sección del haz y actuar como un segundo tipo de colimador. Inicialmente, para las aplicaciones que hagan uso del monocromador de grafito, se considera un filtro de grafito pirolítico de  $6\text{ cm}$  de espesor. Esta consideración surge por recomendación de los *instrument scientist* de *Stress-Spec* y de evaluar que la transmisión para  $\lambda = 2,4\text{ \AA}$  es 83%, mientras que para el primer armónico ( $\lambda = 1,2\text{ \AA}$ ) es 0,15%.

La mesa portamuestra se conectará al blindaje del monocromador, posibilitando su movimiento sobre *air-pads*, para mantener la muestra alineada con el monocromador cuando se modifique el ángulo  $\theta_M$ . El brazo que une la mesa portamuestras al blindaje del monocromador deberá permitir que se modifique la distancia monocromador

muestra en un rango de  $\sim 1500\text{ mm}$  a  $\sim 2500\text{ mm}$ . Esta mesa se ubicará sobre un goniómetro con un eje vertical que define el centro del difractómetro (intersección del haz incidente en la muestra con el haz dispersado por esta).

El detector, su blindaje y eventual colimador radial ( $\alpha_3$ ) se ubicarán sobre una plataforma vinculada a la mesa portamuestra. Esta conexión permitirá la rotación del detector alrededor del eje vertical ubicado en el centro del difractómetro. Se utilizará un detector sensible a posición, con un área efectiva de detección de  $300 \times 300\text{ mm}^2$ , una resolución horizontal  $\delta_H \sim 1\text{ mm}$  y una resolución vertical  $\delta_V \sim 2\text{ mm}$ . El detector también contará con un blindaje que permita disminuir el efecto de la radiación de fondo. Este componente deberá ser optimizado geométricamente a fin de posibilitar el acceso a un rango angular amplio ( $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$ ).

El emplazamiento del equipo debe tomar en cuenta la instalación de un piso con rugosidad controlada, que permita el correcto desplazamiento de los *air-pads* de la mesa portamuestra y el sistema de detección. También se deberá contar con un sistema de vallas perimetrales blindantes, que contengan la radiación dispersada durante el desarrollo del experimento.

La distancia a la cual se posiciona el monocromador respecto a la pared del reactor se debe minimizar a fin de evitar la caída del flujo neutrónico. Tomando como referencia al instrumento Taipan [78], ubicado sobre un haz térmico en la pared del reactor *OPAL*, se estima que el conjunto de componentes de la óptica policromática (*slits*, obturador secundario, colimadores, blindaje) requiere un mínimo de  $\sim 750\text{ mm}$ . Por otro lado, el diámetro externo del blindaje del monocromador se estima entre  $\sim 2100\text{ mm}$  y  $\sim 2300\text{ mm}$  dependiendo si está relleno con parafina y acero o con hormigón.

De esta forma, la distancia mínima posible entre la pared del reactor y el monocromador se estima en  $\sim 2000\text{ mm}$ . Al analizar el emplazamiento de ANDES queda en evidencia que ubicar el monocromador a esta distancia limitaría el ángulo máximo de salida del monocromador a  $2\theta_M \simeq 90^\circ$  debido a la colisión de la mesa portamuestras con la pared del reactor. Esta distancia también impactaría sobre las dimensiones de los objetos factibles de ser analizados por el espacio reducido. Por estos motivos, se ha definido posicionar el monocromador a  $2500\text{ mm}$  de la pared del reactor, aumentando en  $\sim 60\%$  las dimensiones de los objetos a analizar y llevando el ángulo máximo a  $2\theta_M \simeq 110^\circ$  [42].

Al observar las técnicas mencionadas en la Sección 3.4, resulta evidente la similitud de requerimientos que existe entre algunas de ellas. Por este motivo, se propone unificar los requerimientos y dotar al instrumento ANDES con 4 modos operacionales que permitan llevar a cabo las técnicas planteadas. Estos modos son:

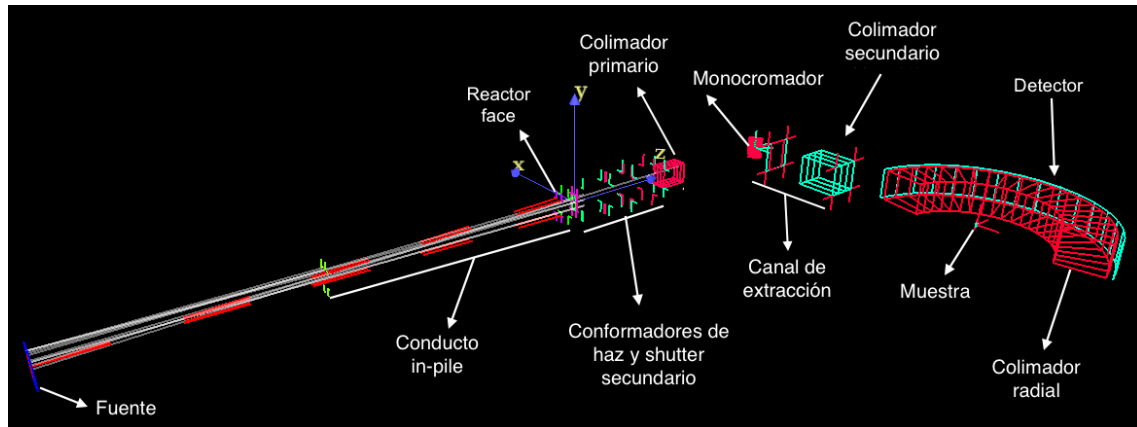


- Medición de tensiones.
- Alta Intensidad.
- Media Resolución.
- Alta Resolución.

Cabe aclarar que estas configuraciones experimentales no agotan los posibles modos de operación del difractómetro, sino que constituyen un conjunto mínimo que permite responder a los requerimientos planteados. En la Tabla 7.2 se presenta el resumen de parámetros ópticos para las 4 configuraciones preliminares y unos indicadores de la performance deseada. Estos valores surgen de un primer análisis basado en el relevamiento de instrumentos de difracción de neutrones mencionado anteriormente (Apéndice A).

## 7.4. Simulaciones preliminares

Para evaluar la *performance* de las configuraciones propuestas se generó un modelo con el código McStas [58]. En la Figura 7.4 se muestra la geometría simulada para uno de los casos evaluados.



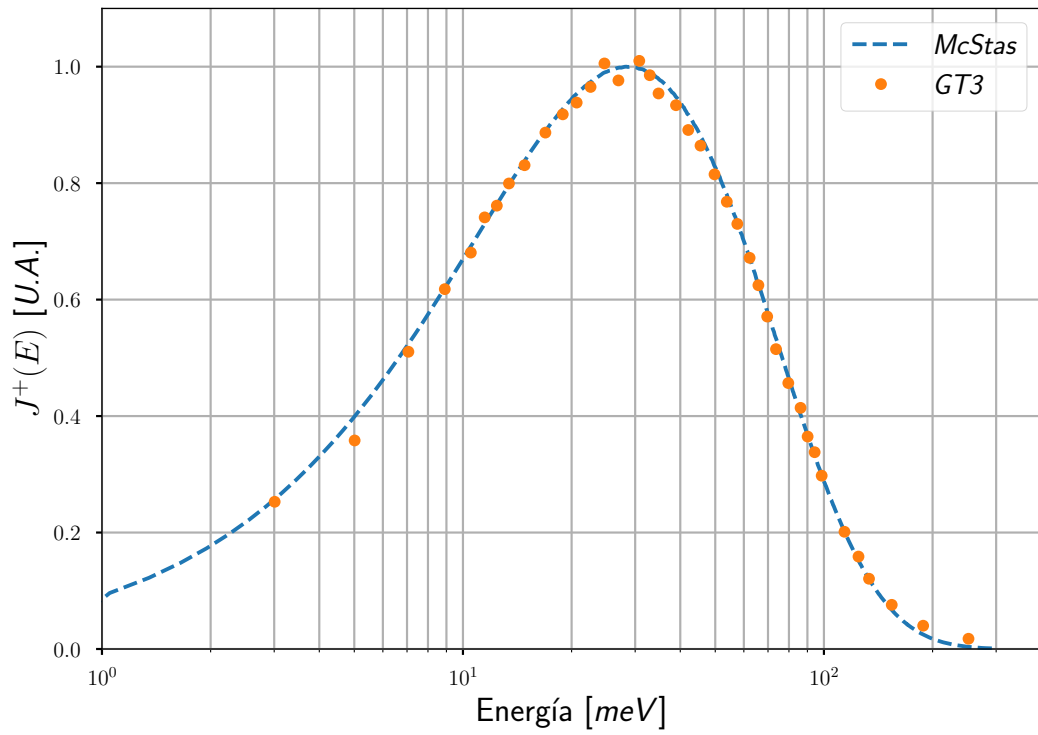
**Figura 7.4:** Modelo McStas de la geometría simulada en el modo de media resolución.

Para llevar a cabo este análisis, primero se ajustan las propiedades de la fuente para que se correspondan con los cálculos realizados en *MCNP* para el conducto *GT3* [4]. En las Figuras 7.5 y 7.6 se puede observar el acuerdo entre ambos códigos, para la distribución en energía y la divergencia. Luego, se utilizan monitores en el *Reactor Face* y en la posición de la muestra para normalizar el flujo simulado con los cálculos de *MCNP* [4].

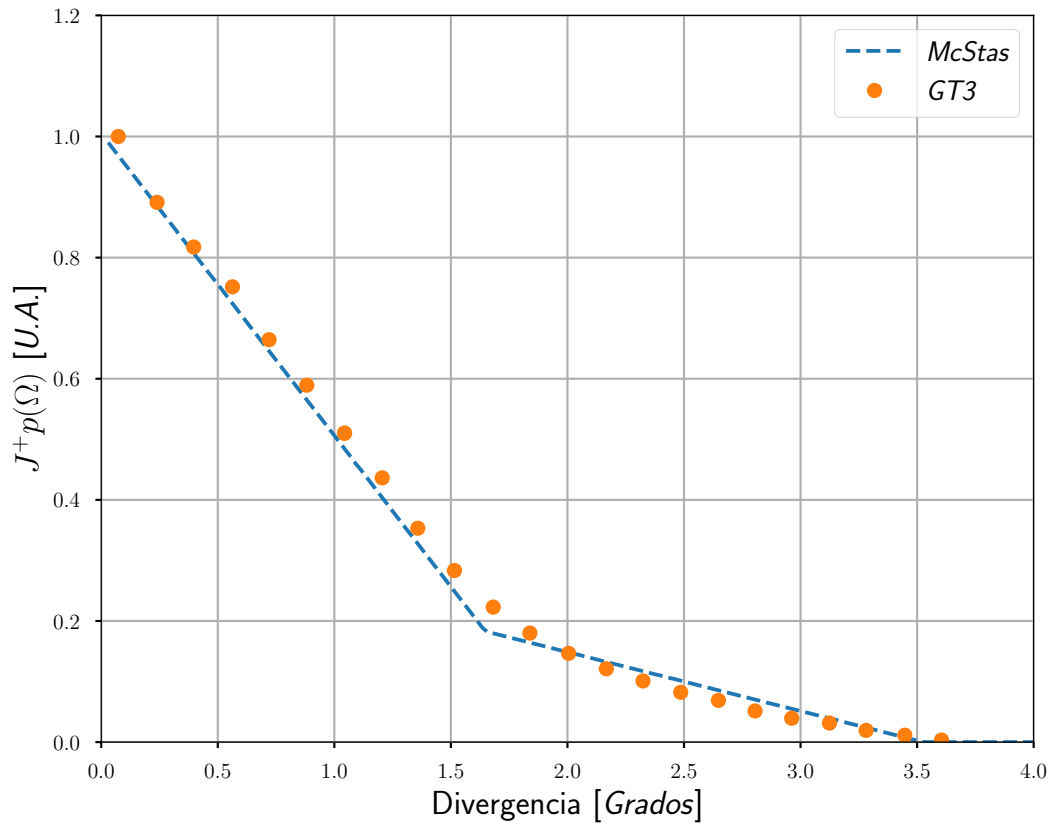
Modo de Operación	Medición de Tensiones	Media Resolución	Alta Resolución	Alta Intensidad
Técnicas	<i>i, iv</i>	<i>ii, iv, v, vi, vii</i>	<i>iii, v, vi</i>	<i>ii, iv, vii</i>
Parámetros ópticos				
$L_{MS}[mm]$	1600 – 2500	2650	2550	2800
$L_{SD}[mm]$	900 – 1500	1100	1100	1100
Monocromador	<i>Si BPC</i> (4, 0, 0)	<i>Ge</i> (5, 1, 1)	<i>Ge</i> (5, 1, 1)	<i>PG</i> (0, 0, 2)
Reflexión	(4, 0, 0)	(5, 1, 1)	(5, 3, 3)	(0, 0, 2)
$\beta$	$\sim 1'$	18'	18'	30'
$2\theta_M$	65° – 95°	90°	110°	42°
$\lambda [\text{\AA}]$	1,5 – 1,9	1,54	1,41	2,4
$2\theta_S$	65° – 110°	15° – 160°	15° – 160°	15° – 160°
$\alpha_1$	—	18'	6'	12'
$\alpha_2$	—	45'	15'	30'
$\alpha_3$	—	18'	6'	12'
Requerimientos básicos				
$\phi_S \left[ \frac{n}{cm^2 seg} \right]$	$1,5 \times 10^7$	$5 \times 10^6$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^7$
$\Delta d/d \text{ promedio}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$

**Tabla 7.2:** Parámetros ópticos preliminares y requerimientos básicos de ANDES.





**Figura 7.5:** Distribución espectral de la corriente promediada sobre la pared del reactor.



**Figura 7.6:** Distribución angular de la corriente promediada sobre la pared del reactor. Donde  $p(\Omega) = p(\cos \theta)/2\pi$ , siendo  $\theta$  el ángulo medio entre el eje del haz y la trayectoria del neutrón.

En la Tabla 7.3 se presentan los flujos en muestra obtenidos para cada configuración y su respectivo requerimiento mínimo. Para el modo de alta intensidad se reportan dos casos, con y sin filtro de grafito. Se puede observar que los tres casos cumplen con este requerimiento.

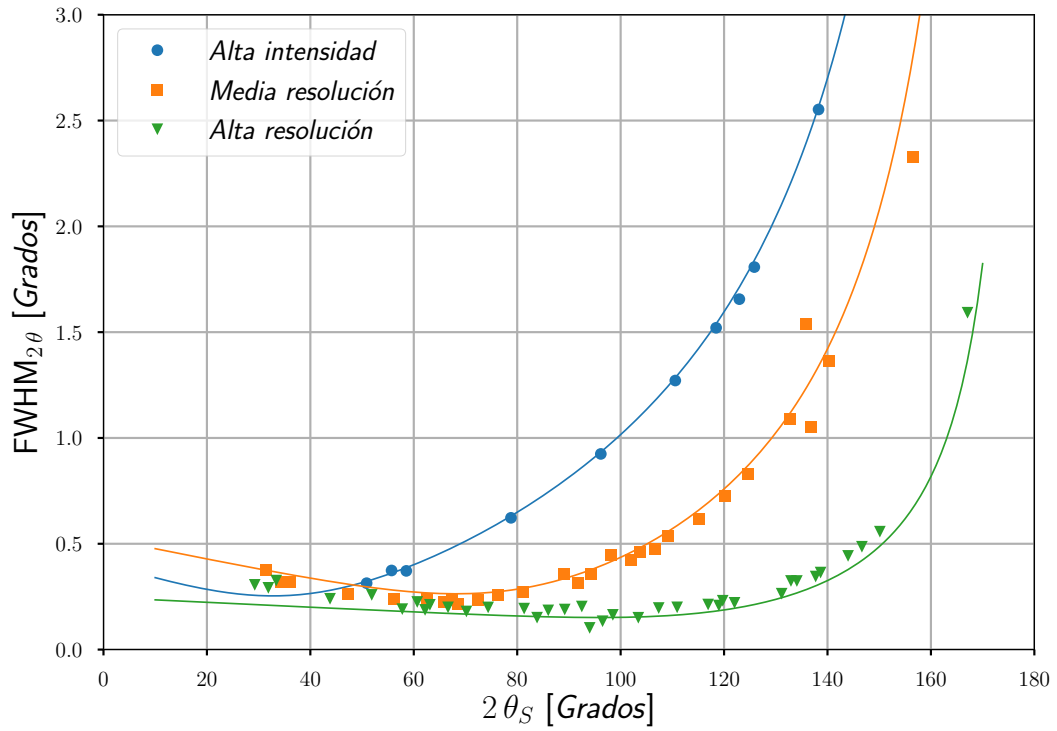
Modo de Operación	Requerimiento básico [ $n / cm^2 seg$ ]	Simulación [ $n / cm^2 seg$ ]
Media Resolución	$5 \times 10^6$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^7$
Alta Resolución	$1 \times 10^6$	$4,3 \pm 0,4 \times 10^6$
Alta Intensidad	$1 \times 10^7$	$2,6 \pm 0,1 \times 10^7$ (2,4 Å) $8,7 \pm 0,6 \times 10^7$ (2,4 y 1,2 Å)

**Tabla 7.3:** Flujos simulados en McStas para las configuraciones preliminares de ANDES.

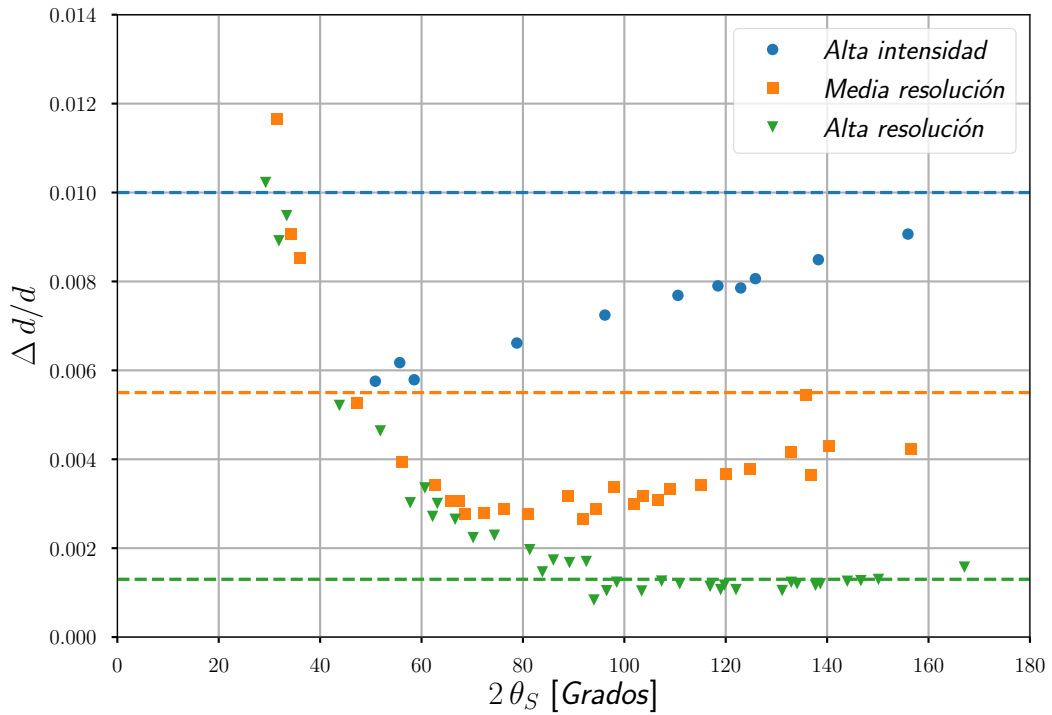
Por otro lado, en la Tabla 7.4 muestra la resolución instrumental promedio obtenida. En este caso, solo se cumple con el requerimiento de alta intensidad. En las Figuras 7.7 y 7.8 se presentan los resultados obtenidos de  $FWHM_{2\theta}$  y resolución instrumental respectivamente. Los puntos corresponden a los difractogramas simulados con una muestra de Zirconio.

Modo de Operación	Requerimiento	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_s < 160^\circ$
Media Resolución	$5,5 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$
Alta Resolución	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$
Alta Intensidad	$10 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$

**Tabla 7.4:** Resolución instrumental para las configuraciones preliminares de ANDES.



**Figura 7.7:**  $FWHM_{2\theta}$  para las tres configuraciones preliminares de ANDES. Las líneas corresponden al modelo de Caglioti.



**Figura 7.8:** Resolución para las tres configuraciones preliminares de ANDES. Las líneas punteadas corresponden al requerimiento de cada técnica.



# Capítulo 8

## Optimización de ANDES

*“With four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk.”*

— John von Neumann

En la primera parte de este capítulo se presentan los detalles de la optimización de cada modo, basado en la metodología resumida en la Sección 4.4. Este proceso permitirá definir las variables ópticas (ángulo del monocromador  $2\theta_M$ , colimaciones y mosaicidad del monocromador), también el plano y corte del cristal monocromador. Luego, hacia el final del capítulo, se resumen los parámetros instrumentales optimizados y se evalúa la *performance* de otras reflexiones accesibles en los monocromadores.

### 8.1. Alta Intensidad

Este modo de operación presenta un proceso de optimización más simple que el resto. Esto se debe a las particularidades de los monocromadores y filtros de Grafito pirolítico. Por un lado, estos monocromadores presentan una alta reflectividad, pero tienen como característica que el haz dispersado se encuentra muy contaminado por la reflexión de orden superior. En algunas aplicaciones esto se puede aprovechar y en otras, resulta inaceptable. Para este último caso, y como se mencionó previamente, se incluirá un filtro opcional de Grafito pirolítico de 6 cm de espesor.

Un buen filtro contará con una alta transmisión para la reflexión de primer orden ( $\lambda$ ) y baja para el segundo orden ( $\lambda/2$ ). Como se puede ver en la gráfica de transmisión presentada en el Apéndice E, utilizando  $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$  se obtiene el comportamiento deseado. Esta longitud de onda corresponde a un ángulo  $2\theta_M$  de  $42^\circ$  para la reflexión  $(0, 0, 2)$ . Por otro lado, el método de fabricación del grafito pirolítico genera cristales con los planos cristalinos  $(0, 0, l)$  perpendiculares a la superficie, definiendo así un corte natural del cristal.

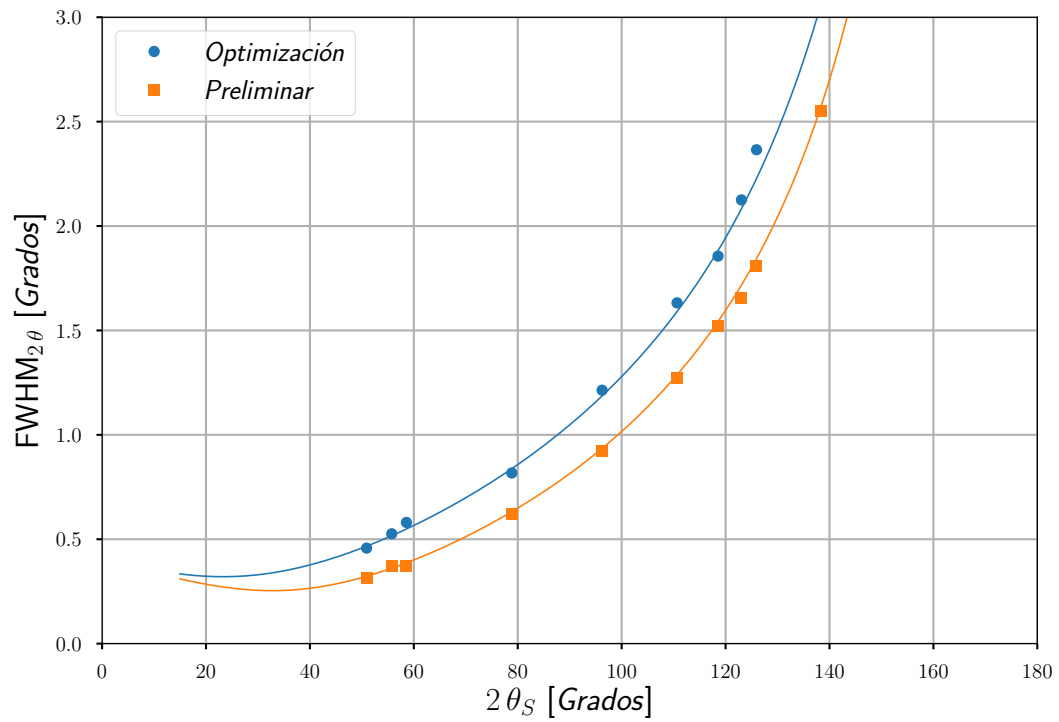
La longitud de onda definida por el filtro y el uso de las reflexiones  $(0, 0, l)$  definen una sola configuración a evaluar, mientras que el ángulo de corte del cristal preestablecido elimina la necesidad de optimizar este parámetro. Esto reduce el problema a la aplicación de la rutina de optimización para  $2\theta_M = 42^\circ$ . Luego se iteran los parámetros ópticos para llegar a la resolución instrumental promedio requerida y se modela la configuración en McStas para evaluar el flujo en muestra.

En la Tabla 8.1 se presentan los indicadores de *performance* en contraste con la configuración preliminar y los requerimientos. Por otro lado, en las Figuras 8.1 y 8.2 se pueden observar las curvas de  $FWHM_{2\theta}$  y resolución instrumental.

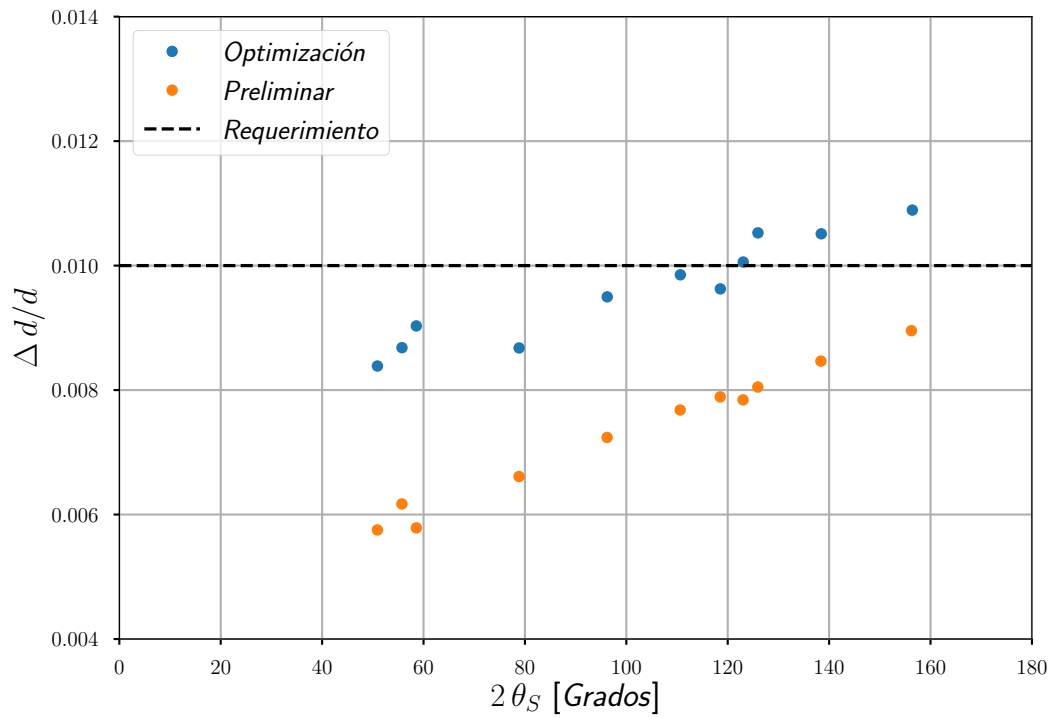
Configuración	Flujo [ $n / cm^2 seg$ ]	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$
Requerimiento	$1 \times 10^7$	$10 \times 10^{-3}$
Preliminar	$2,6 \pm 0,1 \times 10^7$ (2,4 Å) $8,7 \pm 0,6 \times 10^7$ (2,4 y 1,2 Å)	$9 \times 10^{-3}$
Optimizada	$3,6 \pm 0,1 \times 10^7$ (2,4 Å) $12,0 \pm 0,2 \times 10^7$ (2,4 y 1,2 Å)	$10 \times 10^{-3}$

**Tabla 8.1:** *Performance* de la configuración de alta intensidad.

Cabe aclarar que la configuración preliminar posee una resolución instrumental promedio menor al requerimiento. Si bien esto no es algo negativo, en la optimización se decide llevar este indicador al valor establecido como requerimiento, con la finalidad de obtener el mayor flujo en muestra posible.



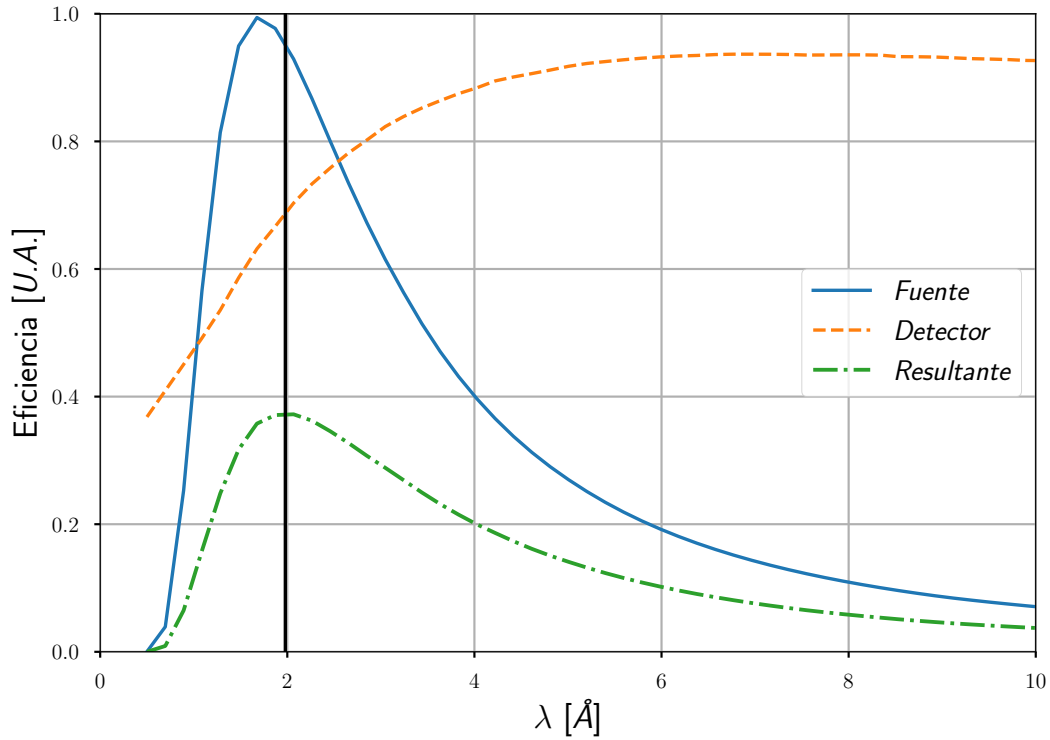
**Figura 8.1:**  $FWHM_{2\theta}$  para el modo de alta intensidad.  
Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti.



**Figura 8.2:** Resolución para el modo de alta intensidad.

## 8.2. Media Resolución

A diferencia del caso anterior, este modo de operación cuenta con más parámetros libres que entran en juego en la optimización. En primer lugar, cabe destacar el efecto que tiene la eficiencia de la fuente [4] y el sistema de detección [79] (Figura 8.3).



**Figura 8.3:** Eficiencia de la fuente (con el filtro de zafiro) y del detector.

Se puede apreciar que la longitud de onda óptima para trabajar, en cuanto a intensidad, es  $\sim 2 \text{ Å}$ . Desde el punto de vista cristalográfico, este valor de  $\lambda$  resulta muy grande. Recordando la Ecuación 3.1 de Bragg se puede ver que el uso de una longitud de onda mayor reduce el rango de distancias interplanares  $d_{hkl}$  accesibles, limitando la información accesible de la estructura de la muestra.

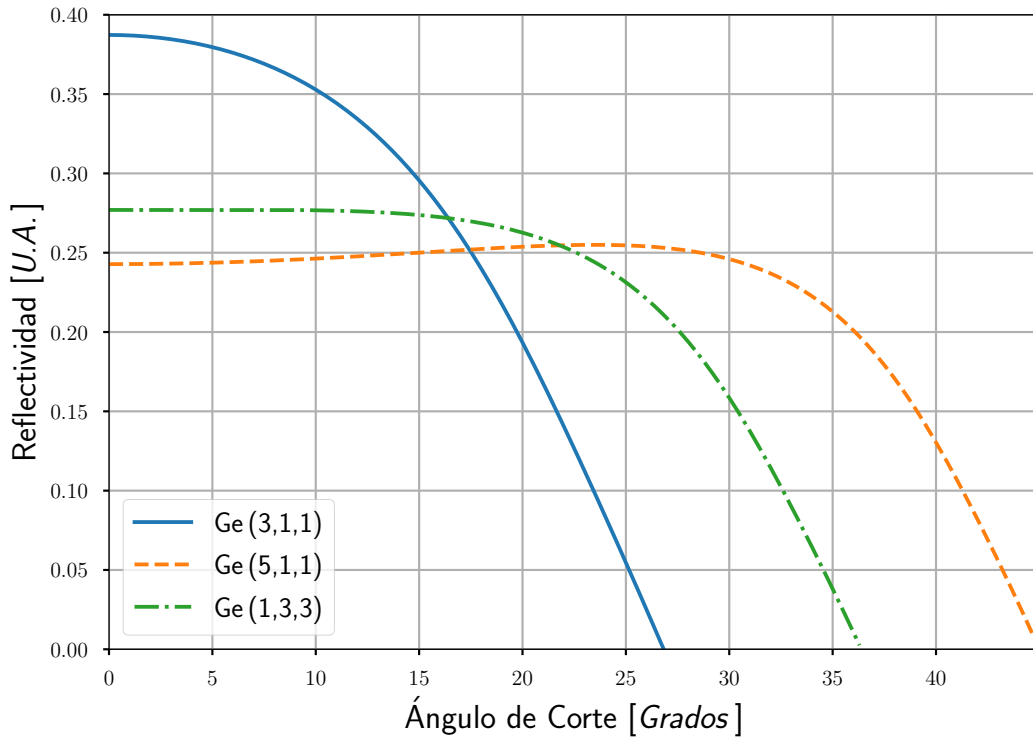
Por otro lado, utilizar una longitud de onda baja ( $\sim 1,3 \text{ Å}$ ) reduce mucho la eficiencia del instrumento desde el punto de vista de la intensidad. Tomando esto en cuenta, se decidió optimizar este modo para trabajar con  $\lambda = 1,54 \text{ Å}$ . La selección de esta longitud de onda también permite compatibilizar las mediciones con la mayoría de las bases de datos de materiales y con la longitud de onda estándar en equipos de Rayos  $X$  que utilizan la radiación de Cobre  $K_{\alpha 1}$ .

Se evaluaron más de 15 reflexiones utilizadas comúnmente en difractómetros de neutrones con monocromador de Germanio. Parte de los casos analizados se descartaron porque requieren un ángulo  $2\theta_M$  no accesible por *ANDES* ( $35^\circ < 2\theta_M < 110^\circ$ ). Por



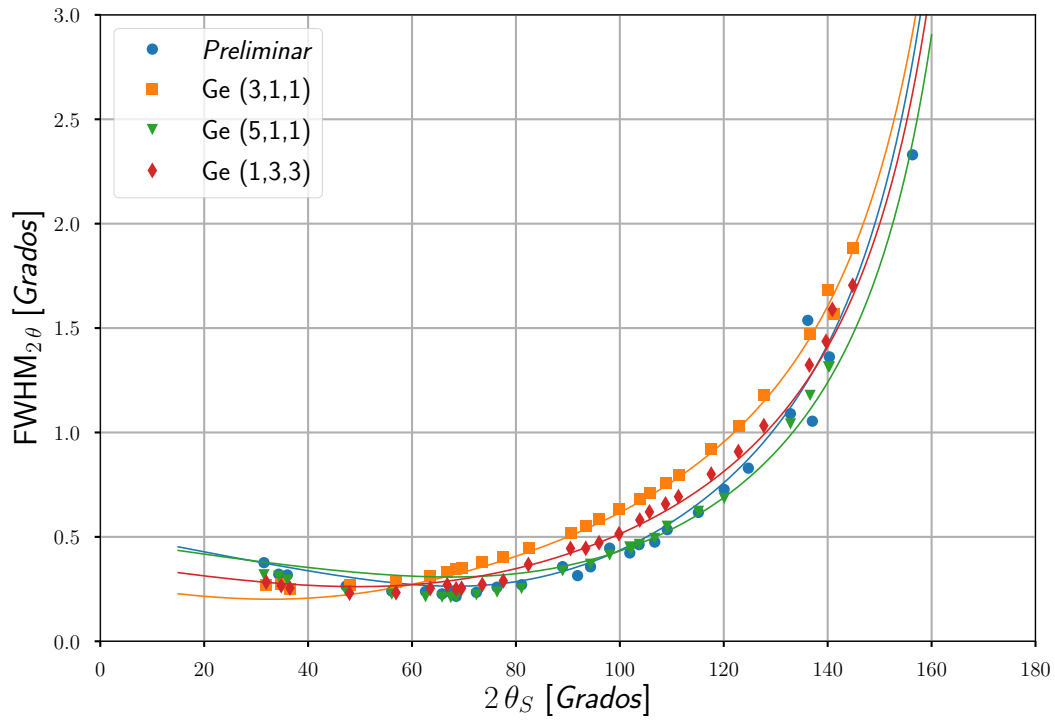
otro lado, las reflexiones con parámetros  $h$  y  $k$  pares también se descartaron por contar con una contaminación del primer armónico del orden de  $\sim 10\%$  a  $\sim 20\%$ . Así, los planos posibles a utilizar resultan  $(3, 1, 1)$ ,  $(5, 1, 1)$  y  $(1, 3, 3)$ .

A partir de los ángulos  $\theta_M$  de cada configuración para  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , se continua con el proceso de optimización según se describió en la Sección 4.4. Luego, con los modelos de Sears (Apéndice B) se evalúan los ángulos de corte en busca de la geometría con mejor reflectividad (Figura 8.4).

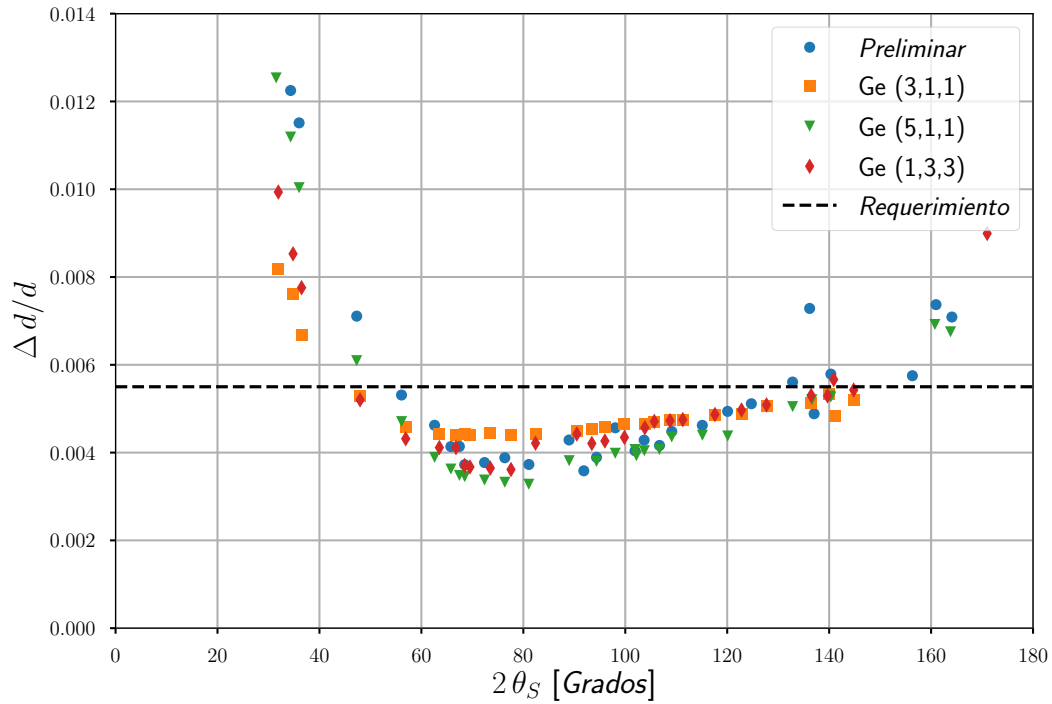


**Figura 8.4:** Reflectividad del monocromador de Germanio para  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

Por último, se modela cada configuración con el código McStas para contrastar su desempeño. En las Figuras 8.5 y 8.6 se pueden observar las curvas de  $FWHM_{2\theta}$  y resolución instrumental. Por otro lado, en la Tabla 8.2 se presentan los indicadores de *performance* en contraste con la configuración preliminar y los requerimientos. En base a los resultados obtenidos se selecciona la configuración de  $Ge(3, 1, 1)$  (reflexión simétrica).



**Figura 8.5:**  $FWHM_{2\theta}$  para el modo de media resolución.  
Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti.



**Figura 8.6:** Resolución para el modo de media resolución.

Reflexión	Flujo [ $n / cm^2 seg$ ]	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$
Requerimiento	$0,5 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-3}$
Preliminar $Ge(5, 1, 1)$	$1,1 \pm 0,1 \times 10^7$	$7,1 \times 10^{-3}$
$Ge(3, 1, 1)$	$2,6 \pm 0,1 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-3}$
$Ge(5, 1, 1)$	$0,51 \pm 0,03 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-3}$
$Ge(1, 3, 3)$	$1,0 \pm 0,1 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-3}$

**Tabla 8.2:** *Performance* de las posibles configuraciones de media resolución.

### 8.3. Alta Resolución

Las configuraciones de alta resolución poseen una geometría muy particular y diferente a los instrumentos de media resolución y alta intensidad. Esto se debe, principalmente, al uso de un gran ángulo  $\theta_M$  para obtener el mínimo  $FWHM_{2\theta}$  en la región de mayor densidad de picos (ver Sección 4.2). También se suelen evitar longitudes de onda grandes, lo que permite obtener difractogramas con una mayor cantidad de picos y por ende más información.

Otra diferencia importante se da en el emplazamiento del equipo. Los instrumentos de alta resolución buscan minimizar la radiación de fondo y por ende se encuentran instalados sobre guías de neutrones en un *hall* de haces, alejados del núcleo del reactor. Los instrumentos de alta intensidad, en cambio, se instalan sobre la pared del reactor para obtener el haz más intenso posible.

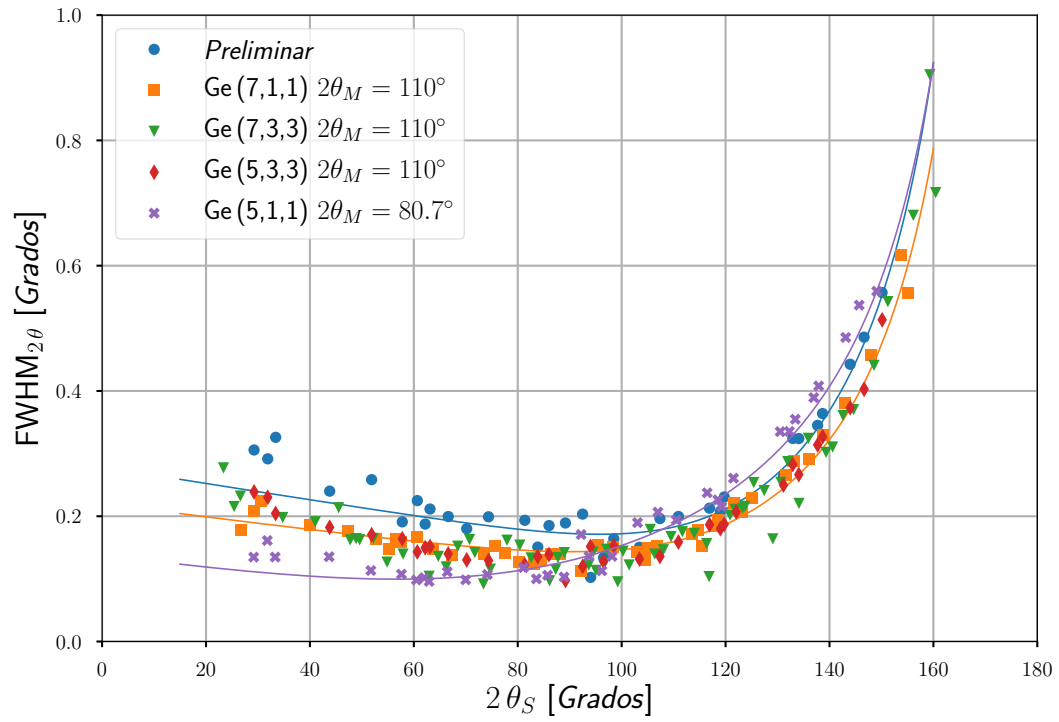
En el caso particular de *ANDES*, producto de su ubicación en el *hall* del reactor, se contará con una restricción geométrica que impone una limitación al ángulo  $\theta_M$  máximo accesible ( $35^\circ < 2\theta_M < 110^\circ$ ), ver Sección 7.3. Por otro lado, y dado que el monocromador de Germanio es compartido por las configuraciones de alta y media resolución, el valor de la mosaicidad  $\beta$  optimizado en la configuración anterior fija otra de las variables ( $\beta = 19,1'$ ). Tomando todo esto en cuenta, el proceso de optimización consistió en la búsqueda de la mejor configuración posible con la mosaicidad preestablecida, que haga provecho del máximo ángulo  $\theta_M$  posible o utilice la misma longitud de onda que la configuración propuesta.

En vistas de esto, se analizaron más de 15 reflexiones para cada caso. Se descartaron las reflexiones pares (para evitar contaminación de orden superior), aquellas que caen fuera del rango angular de  $\theta_M$  accesible ( $35^\circ < 2\theta_M < 110^\circ$ ) y aquellas longitud de onda fuera del rango  $1 \text{ \AA} < \lambda < 1,6 \text{ \AA}$ . Luego se descartaron aquellas que no cumplen con la condición de reflexión de Bragg en compresión (ver Apéndice B).

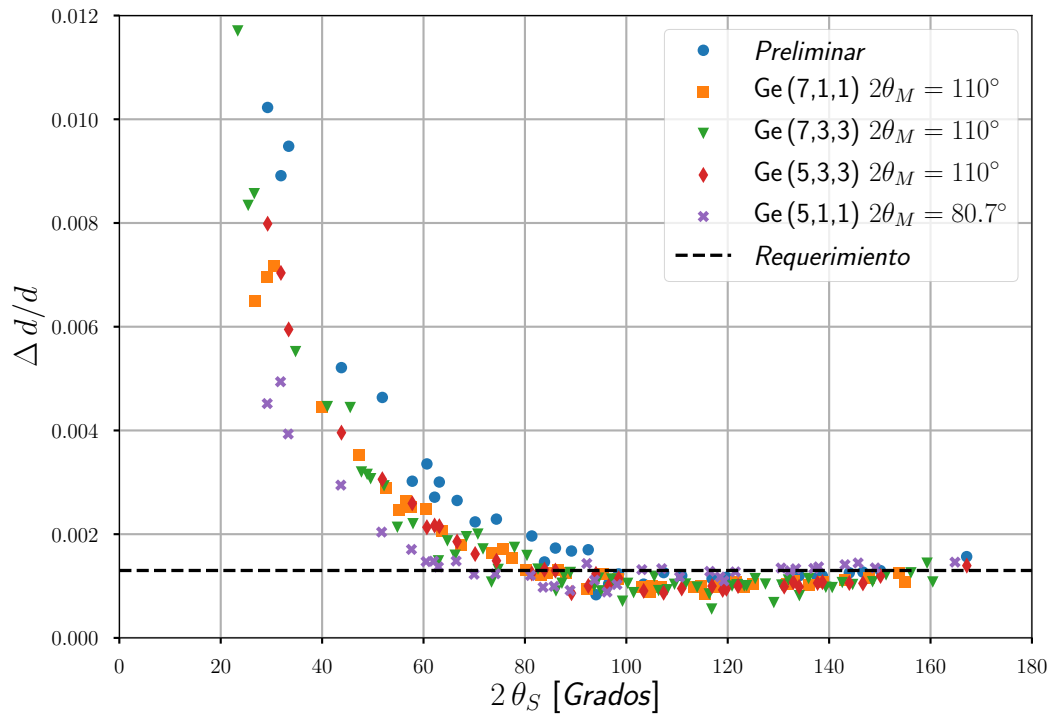
Se obtienen 4 configuraciones posibles, con las cuales se continua con el proceso de optimización según se describió en la Sección 4.4. Por último, se modeló cada caso con el código McStas para contrastar su desempeño. En la Tabla 8.3 se presentan los indicadores de *performance* y en las Figuras 8.7 y 8.8 se pueden observar las curvas de  $FWHM_{2\theta}$  y resolución instrumental. En base a los resultados obtenidos se selecciona la configuración de  $Ge(5, 1, 1)$ .

Reflexión	$2\theta_M$	$\lambda [\text{\AA}]$	Flujo [ $n / \text{cm}^2 \text{ seg}$ ]	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$
<b>Requerimiento</b>			$1 \times 10^6$	$1,3 \times 10^{-3}$
Preliminar $Ge(5, 3, 3)$	$110^\circ$	1,41	$4,3 \pm 0,4 \times 10^6$	$2,8 \times 10^{-3}$
$Ge(7, 1, 1)$	$110^\circ$	1,30	$0,9 \pm 0,1 \times 10^6$	$2,6 \times 10^{-3}$
$Ge(7, 3, 3)$	$110^\circ$	1,13	$0,3 \pm 0,1 \times 10^6$	$2,6 \times 10^{-3}$
$Ge(5, 3, 3)$	$110^\circ$	1,41	$1,1 \pm 0,2 \times 10^6$	$2,6 \times 10^{-3}$
$Ge(5, 1, 1)$	$80,7^\circ$	1,41	$3,0 \pm 0,3 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-3}$

**Tabla 8.3:** *Performance* de las posibles configuraciones de alta resolución.



**Figura 8.7:**  $FWHM_{2\theta}$  para el modo de alta resolución.  
Las líneas corresponden a la teoría de Caglioti.



**Figura 8.8:** Resolución para el modo de alta resolución.

## 8.4. Configuraciones optimizadas

En la Tabla 8.4 se presentan los parámetros ópticos resultantes del proceso de optimización, para los 3 modos analizados. Por otro lado, en la Tabla 8.5 se muestran los indicadores de *performance* para las reflexiones óptimas y también para otras reflexiones accesibles en geometría de compresión (ver Apéndice B).

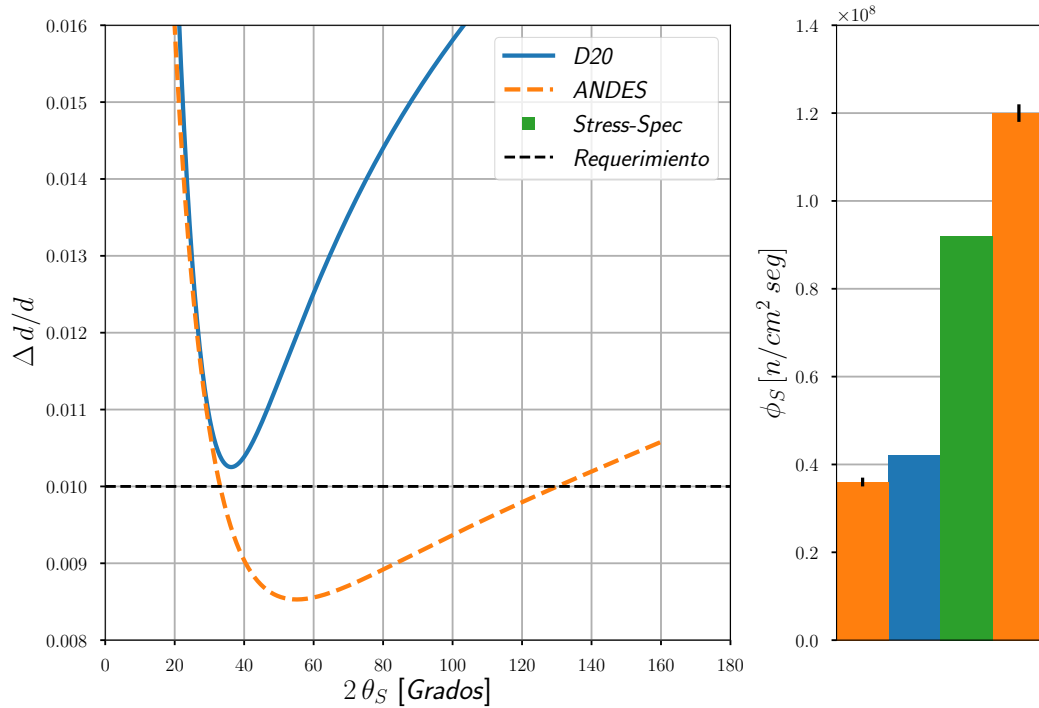
Modo de Operación	Media Resolución	Alta Resolución	Alta Intensidad
$L_{MS} [mm]$	2100	2100	2100
$L_{SD} [mm]$	1100	1100	1100
Monocromador	$Ge (3, 1, 1)$		$PG$
Reflexión	$(3, 1, 1)$	$(5, 1, 1)$	$(0, 0, 2)$
Nro de cristales	7 $(20 mm \times 140 mm)$	7 $(20 mm \times 70 mm)$	
$\beta$	19,1'		40,8'
$2\theta_M$	53,66°	80,7°	42°
$\lambda [\text{\AA}]$	1,54	1,41	2,4
$2\theta_S$	15° – 160°	15° – 160°	15° – 160°
$\alpha_1$	13,1'	6,8'	19,6'
$\alpha_2$	16,2'	9,2'	21,3'
$\alpha_3$	9'	5,3'	13,6'
$\Delta d/d \text{ promedio}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3}$

**Tabla 8.4:** Parámetros ópticos de las configuraciones optimizadas.

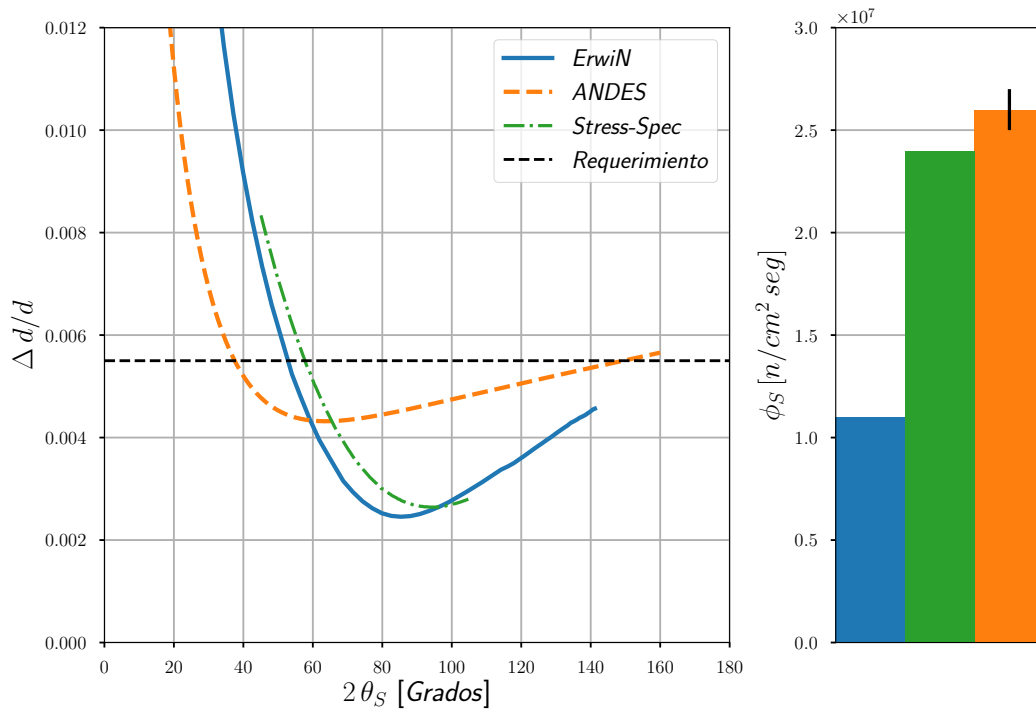
Reflexión	$2\theta_M$	$\lambda [\text{\AA}]$	Flujo $[n / \text{cm}^2 \text{seg}]$	Resolución promedio $15^\circ < 2\theta_S < 160^\circ$
$PG(0, 0, 2)$	$42^\circ$	2,41	$3,6 \pm 0,1 \times 10^7$ $12,0 \pm 0,2 \times 10^7$	$10 \times 10^{-3}$
$Ge(3, 1, 1)$	$42^\circ$	1,22	$3,5 \pm 0,1 \times 10^7$	$10 \times 10^{-3}$
$Ge(3, 1, 1)$	$53,66^\circ$	1,54	$2,6 \pm 0,1 \times 10^7$	$5,5 \times 10^{-3}$
$Ge(5, 1, 1)$	$53,66^\circ$	0,98	$7,5 \pm 0,3 \times 10^6$	$5,5 \times 10^{-3}$
$Ge(5, 1, 1)$	$80,7^\circ$	1,41	$3,0 \pm 0,3 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-3}$
$Ge(3, 1, 1)$	$80,7^\circ$	2,21	$2,9 \pm 0,2 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-3}$

**Tabla 8.5:** *Performance* de las configuraciones especificadas en la Tabla 8.4.

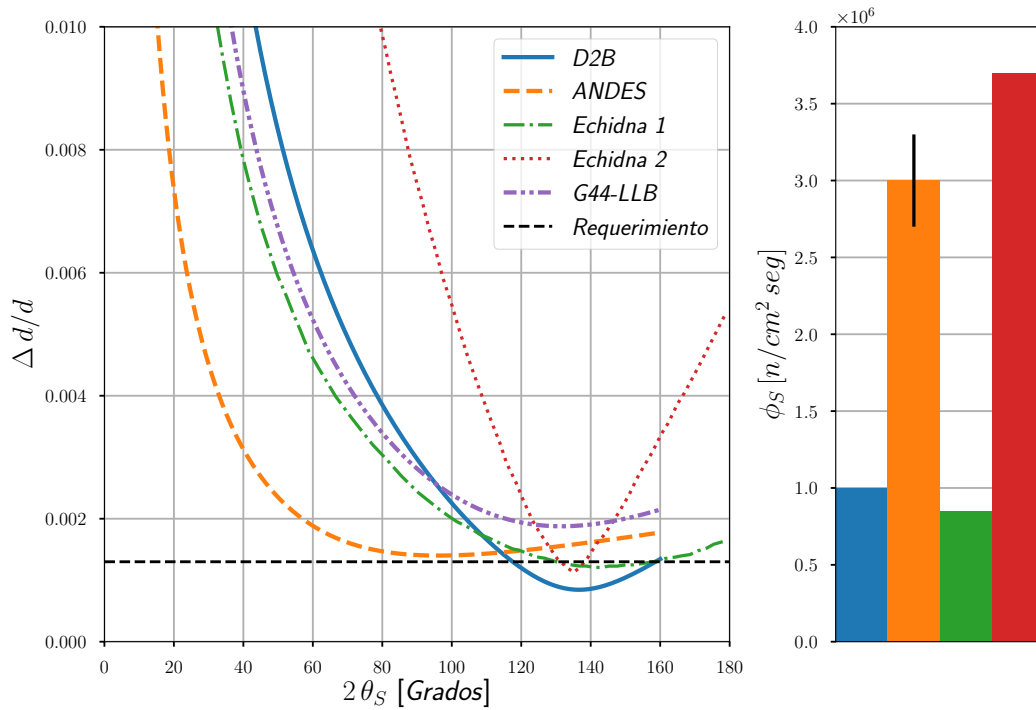
En las Figuras 8.9, 8.10, 8.11 se presenta una comparación de los tres modos de *ANDES* con otros instrumentos de referencia.



**Figura 8.9:** Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de alta intensidad. Se presenta el flujo de *ANDES* con y sin filtro de PG.



**Figura 8.10:** Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de media resolución.



**Figura 8.11:** Comparación de la resolución y el flujo en muestra para el modo de alta resolución.



# Capítulo 9

## Estudio de baterías ión-Litio

*“I am somewhat exhausted; I wonder how a battery feels when it pours electricity into a non-conductor?”*

— Arthur Conan Doyle

### 9.1. Introducción

Actualmente nos encontramos en una carrera para reducir la utilización de fuentes energéticas dependientes de los hidrocarburos. La búsqueda de alternativas que reduzcan la emisión de  $CO_2$  resulta uno de los retos tecnológicos mas importantes de la actualidad.

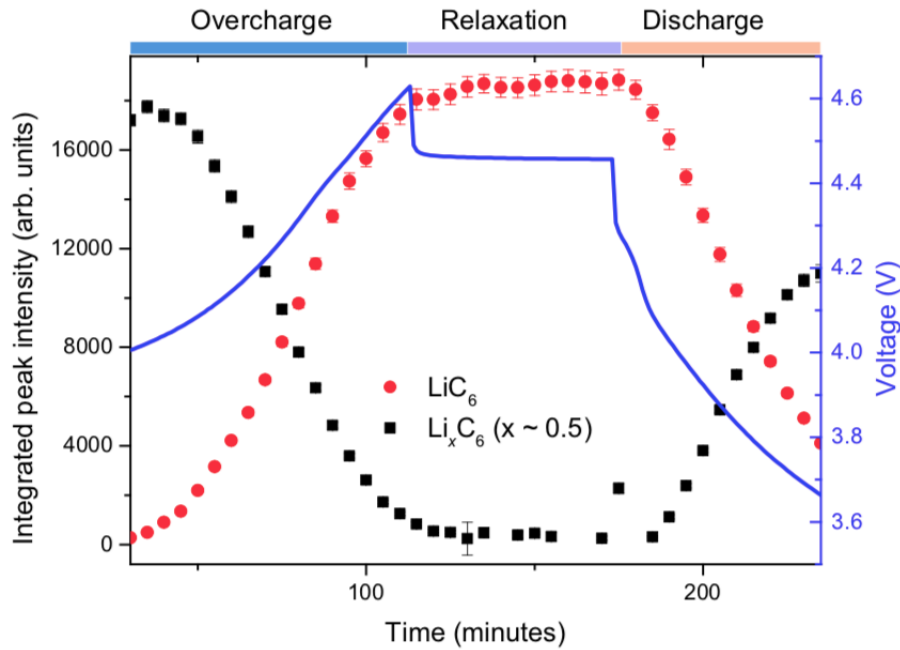
Las energías renovables se postulan como una respuesta a esta demanda mundial pero, previa implementación a gran escala, se deben resolver inconvenientes tecnológicos inherentes a la intermitencia de estas fuentes. Esta condición lleva a considerar el desarrollo de nuevos sistemas capaces de almacenar la energía, para luego ser entregada en los momentos de mayor demanda [80].

Una alternativa muy viable resultan los sistemas de almacenamiento basados en bancos de baterías de Litio. Esta tecnología se encuentra muy difundida en la industria de la electrónica de consumo, pero aún se deben resolver muchos interrogantes antes de desarrollar sistemas de almacenamiento masivo. Entre los principales parámetros a estudiar se encuentran la vida útil, la seguridad, los rangos de temperatura de operación estable, el incremento de la densidad de potencia, la fatiga del sistema, la distribución homogénea de la corriente, etc..

Para lograr un mejor entendimiento de los procesos y el diseño interno de estos dispositivos, resulta fundamental llevar a cabo mediciones en condiciones *in situ* e *in operando*. En este marco, la aplicación de técnicas neutrónicas resulta de gran importancia. La posibilidad de realizar mediciones no destructivas en el interior de una batería y en condiciones de operación, resulta una gran ventaja respecto a otras técnicas. Sumado a esto, también se debe destacar la posibilidad de estudiar elementos livianos como el Litio, Carbono y Oxígeno.

Algunos campos de estudio vitales para el desarrollo de mejores baterías son:

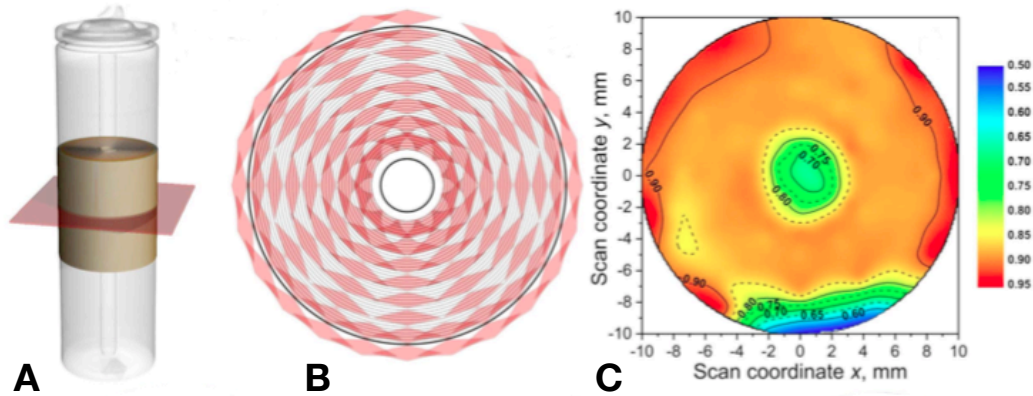
- Estudio de la evolución de la estructura cristalina y el desplazamiento del ion Litio en función del estado de carga (*SOC* - *state of charge*) y en función de la fatiga (*SOH* - *state of health*) [81].
- Estudios con resolución temporal. En la Figura 9.1 se puede ver la variación en la intensidad de dos reflexiones medidas por difracción de neutrones (producto del cambio de concentración del Litio), durante el proceso de carga y descarga [82].



**Figura 9.1:** Intensidades de la reflexión  $(0, 0, 1)$  del  $\text{LiC}_6$  y la  $(0, 0, 2)$  del  $\text{LiC}_{12}$  en función del ciclo de carga y descarga.

- Efectos en la *performance* de parámetros como calentamiento, oxidación de materiales, evaporación y humedad del electrolito, estado y tipo de interfase sólido-electrolito, geometría y configuración de los electrodos.

- Estudios con resolución espacial que permitan analizar las inhomogeneidades que afectan la *performance*, el ciclado y la seguridad [83]. En la Figura 9.2 se puede observar el esquema de medición y la concentración  $x$  en  $Li_xC_6$  para una batería del tipo 18650, medido en el instrumento *Stres-Spec* (modelo de referencia de *ANDES*) [84].



**Figura 9.2:** En *A* y *B* se muestran el plano y regiones de medición. En *C* se representan los resultados ya procesados.

## 9.2. Configuraciones instrumentales

Las mediciones mencionadas en la Sección 9.1 se realizan tanto en difractómetros de alta intensidad como en difractómetros de alta resolución, dependiendo del tipo de experimento a realizar. Se debe tener en cuenta que, en general, los estudios *in situ* e *in operando* pueden realizarse sobre rangos angulares acotados, que incluyan las reflexiones de interés. El instrumento *ANDES* permitirá realizar este tipo de mediciones, aprovechando el modo de alta intensidad.

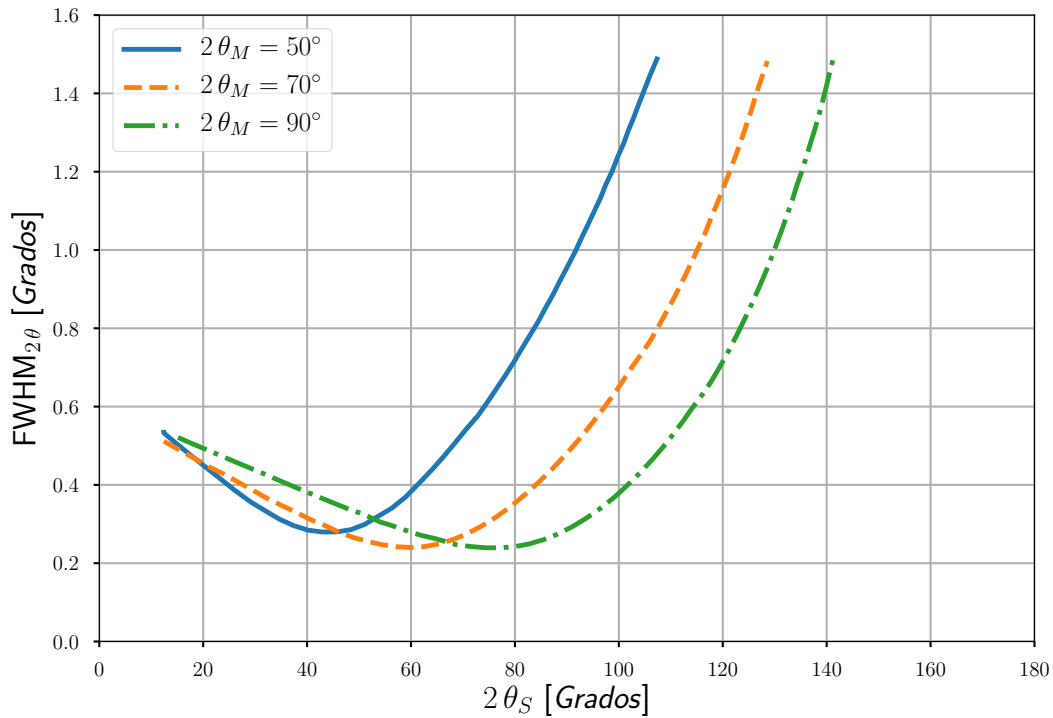
La creciente demanda y la obvia importancia del sector energético llevó al Heinz Maier Leibnitz Zentrum (Alemania) a desarrollar un instrumento específico para el estudio de materiales y componentes vinculados con la ciencia y tecnología de materiales aplicada al sector energético.

El instrumento *ErwiN* (Energy Research With Neutrons) contará con un modo de media resolución y otro de mayor intensidad, con la capacidad de efectuar mediciones *in situ* e *in operando*. En particular, el instrumento se encuentra pensado para el estudio de baterías de Litio, pero la hidrogenación de materiales almacenadores de Hidrógeno es otra aplicación de gran interés.

*ErwiN* comenzó el proceso de licenciamiento en 2017 y se espera que entre en operación para mediados de 2019. Su diseño se basa en dos instrumentos de clase mundial como lo son los difractómetros de alta intensidad *D20* [85] y *Wombat* [86]. En la Tabla 9.1 se puede ver un resumen de las tres configuraciones principales del instrumento y en la Figura 9.3 sus respectivas curvas de  $FWHM_{2\theta}$  [80].

Reflexión	$2\theta_M$	$\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	Flujo [ $n / \text{cm}^2 \text{seg}$ ]
<i>Ge</i> (5, 1, 1)	$90^\circ$	1,54	$1,1 \times 10^7$
<i>Cu</i> (4, 2, 2)	$70^\circ$	0,85	$1,7 \times 10^7$
<i>PG</i> (0, 0, 2)	$50^\circ$	2,87	$3,0 \times 10^7$

**Tabla 9.1:** Configuraciones principales del instrumento *ErwiN*.



**Figura 9.3:** Curvas de resolución angular para el instrumento *ErwiN*.

A modo de ejemplo, se modeló un caso que permita contrastar la performance de *ANDES* con la de *ErwiN*. Se optó por el estudio de la dinámica del Litio (Figura 9.1), donde se analiza la concentración de Litio en el ánodo de grafito para diferentes condiciones de operación.

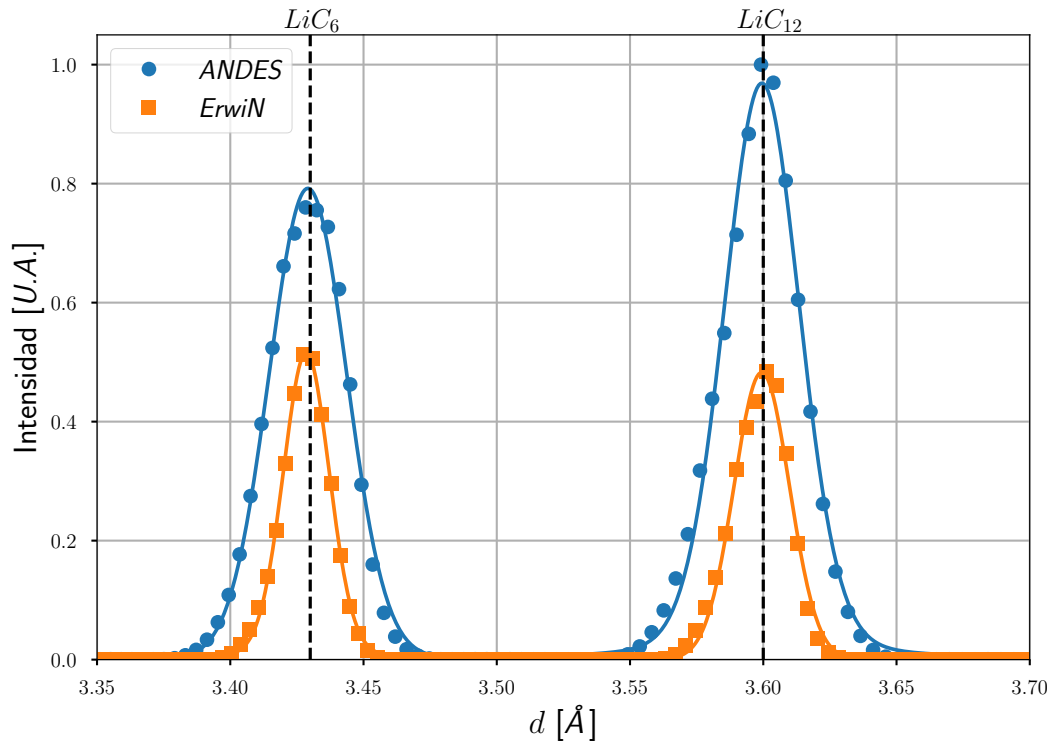
La experiencia consiste en evaluar las intensidades de los picos  $(0,0,1)$  y  $(0,0,2)$  del  $LiC_6$  y  $LiC_{12}$  respectivamente, y a partir de esto encontrar la concentración  $x$  del Grafito liteado  $Li_xC_6$  [87]. Para llevar a cabo esta medición, se debe obtener una resolución instrumental que permita identificar los dos picos claramente.

Con el fin de poner esto a prueba, se modela la configuración de *ErwiN* (en base a la geometría de *ANDES*) y se contrasta con la configuración de alta intensidad de *ANDES* calculada en la Sección 8.1. En la Tabla 9.2 se pueden observar los detalles de *performance* de ambas configuraciones, y en la Figura 9.4 se presentan los picos de difracción obtenidos para un tiempo de adquisición de 30 segundos.

Configuración	<i>ErwiN</i>		<i>ANDES</i>	
$2\theta_M$	50°		42°	
$\lambda$ [Å]	2,87		2,41	
$\phi_S$ [ $\frac{n}{cm^2 seg}$ ] <sup>‡</sup>	$2,6 \times 10^7$		$3,6 \times 10^7$	
	<i>LiC<sub>12</sub></i>	<i>LiC<sub>6</sub></i>	<i>LiC<sub>12</sub></i>	<i>LiC<sub>6</sub></i>
$2\theta_S$	49,46°	46,98°	41,14°	39,11°
$d_{hkl}$ [Å]	3,429	3,559	3,429	3,559
$\Delta d$ [ $\times 10^{-2}$ ]	2,05	2,44	3,43	3,37
$\Delta d/d$ [ $\times 10^{-3}$ ]	5,99	6,79	9,99	9,37
<b>Intensidad integrada</b> [U.A.]	4,87	5,22	12,08	15,08
$\Delta_X$ [ $\times 10^{-3}$ ] <sup>†</sup>	4,49	5,18	4,98	4,43
$\Delta_{X\ Avg}$ [ $\times 10^{-3}$ ]	4,83		4,71	

**Tabla 9.2:** Parámetros de *performance* para el caso de estudio de baterías de Litio.

<sup>‡</sup> Con filtro de 6 cm de grafito. <sup>†</sup>  $\Delta_X = 1,05 \Delta d \sqrt{2 \ln 2} I^{0,45}$  donde  $\Delta_X$  es la incertidumbre en la posición del pico e  $I$  es la intensidad integrada [88].



**Figura 9.4:** Picos de difracción para *ANDES* con la configuración de alta intensidad y con la configuración de *ErwiN*.

Evaluando estos resultados se puede observar que, a pesar de obtener picos más anchos con *ANDES*, se logra resolver sin inconvenientes los picos de interés. Además, dado el mayor flujo en muestra, se logra una mejora de  $\sim 3\%$  en la determinación de la posición del pico y un incremento de  $\sim 2,45$  veces en la intensidad integrada del pico respecto a la configuración de *ErwiN*, instrumento que fue diseñado para este tipo de aplicación.

# Capítulo 10

## Conclusiones

El laboratorio *LAHN* en el reactor *RA-10*, actualmente en construcción en el *Centro Atómico Ezeiza*, estará provisto con el difractómetro multipropósito *ANDES*. El instrumento permitirá realizar un amplio abanico de técnicas analíticas, entre ellas están la medición de la textura cristalográfica y densidad de dislocaciones en muestras sólidas, el estudio de muestras *in situ*, la medición de tensiones residuales y la identificación, cuantificación y resolución de estructuras cristalinas.

El proceso de diseño se inició analizando las técnicas analíticas a aplicar y sus requerimientos instrumentales. A partir de un proceso de recopilación de información de otras instalaciones de neutrones y a un estudio preliminar de la óptica neutrónica, se propusieron tres configuraciones instrumentales iniciales (alta intensidad, media y alta resolución).

Como parte del proceso de optimización, se desarrolló una metodología de diseño basada en modelos analíticos previos. Esta nueva propuesta permite tomar en cuenta efectos que contemplen la reflectividad del cristal monocromador, la eficiencia de la fuente y del detector.

La evaluación de *performance* incluyó la implementación del código McStas y un conjunto de herramientas desarrolladas para el análisis de los resultados simulados. Este proceso implicó la validación del código con modelos analíticos de óptica neutrónica y con mediciones publicadas del instrumento de referencia *Stress-Spec*.

Los resultados arrojados por McStas confirman que los modos de alta intensidad y media resolución cumplen los requerimientos planteados. El modo de alta resolución es el caso más comprometido, dado que solo se cumple con el flujo en muestra. El requerimiento de resolución instrumental para este modo resulta demasiado estricto si tomamos en consideración el rango angular acotado de  $2\theta_M$  accesible por *ANDES* y una configuración de monocromador impuesta por el modo de media resolución. Sin

embargo, esto no representa un mayor conflicto ya que se prevé la instalación de otro difractómetro en el edificio de guías del *LAHN*, destinado específicamente a mediciones de alta resolución.

El caso de interés científico planteado, estudio de las baterías de Litio, es un ejemplo concreto que permite comparar la *performance* de *ANDES* con la configuración de *ErwiN*, instrumento optimizado para este tipo de aplicaciones. Utilizando el modo de alta intensidad de *ANDES*, se obtuvo una mejora de  $\sim 3\%$  en la determinación de la posición del pico y un incremento de  $\sim 2,45$  veces en la intensidad integrada del pico.

Como resultado de la metodología desarrollada e implementada en la optimización de *ANDES*, se obtiene el diseño de un difractómetro con una configuración modular, capaz de desarrollar una variedad de técnicas de difracción con *performance* comparable a otros instrumentos instalados en laboratorios reconocidos.

Finalmente, se puede tomar este trabajo como un punto de partida y guía en el proceso de desarrollo y optimización de un instrumento de difracción de neutrones.



# Apéndice A

## Relevamiento de difractómetros

Aquí se presenta un resumen de las características básicas de diversos difractómetros de neutrones instalados en grandes laboratorios internacionales [9].

Instrumento	Difractómetros de polvo de media resolución	
	E6	MEREDIT
Reactor	Ber-II	LVR-15
Origen	Berlin - HZB	Rep. Checa - NPI
Monocromador	$PG(0, 0, 2)$	$Si(3, 1, 1 - 4, 2, 2) Cu(2, 2, 0)$
$2\theta_M$	$41^\circ$	$70^\circ$
$\lambda[\text{\AA}]$	2,4	1,27 – 1,46 – 1,88
Detectores	2 PSD $^3He$	35 detectores $^3He$
$2\theta_S$	$5^\circ - 140^\circ$	$2^\circ - 148^\circ$
$\Delta d/d$	$1 \times 10^{-2}$	
Flujo [ $n/cm^2 seg$ ]	$5 \times 10^6$	
Tamaño del haz [ $mm^2$ ]	$8 \times 30$	
Colimadores	$15' - 30'$	$10'$

**Tabla A.1:** Características de los difractómetros de neutrones investigados parte I.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta resolución			
	SPODI	E9	D1A	D2B
Reactor	FRM-II	BER-II	HFR	HFR
Origen	Munich - MLZ	Berlin - HZB	Francia - ILL	Francia - ILL
Monocromador	$Ge(1, 5, 5 - 1, 3, 3)$	$Ge(3, 1, 1 - 5, 1, 1)$	$Ge(3, 1, 1 - 5, 1, 1)$	$Ge(3, 1, 1 - 5, 3, 3 - 1, 3, 3)$
$2\theta_M$	$112^\circ - 155^\circ$	$50^\circ - 130^\circ$	$112^\circ$	$135^\circ$
$\lambda [\text{\AA}]$	$1,11 - 1,55 - 2,44$	$1,31 - 1,80 - 2,82$	$1,39 - 1,52 - 1,91$	$1,28 - 1,46 - 1,59$
Detectores	80 detectores $^3He$	8 PSD $^3He$ $300 \times 300 \text{ mm}^2$	25 detectores $^3He$	128 detectores $^3He$
$2\theta_S$		$3^\circ - 142^\circ$	$6^\circ - 160^\circ$	$5^\circ - 165^\circ$
$\Delta d/d$		$2 \times 10^{-3}$		$5 \times 10^{-4}$
Flujo $[n/cm^2 \text{ seg}]$		$1 \times 10^5$	$2 \times 10^6$	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$
Tamaño del haz $[mm^2]$			$20 \times 30$	$20 \times 50$
Colimadores	$5' - 10' - 20' - 40'$	$10' - 20'$		

Tabla A.2: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte II.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta resolución		
	Echidna	3T2	HB-2A
Reactor	OPAL	Orphee	HFIR
Origen	Australia - ANSTO	Francia - LLB	E.E.U.U. - ORNL
Monocromador	$Ge(5, 1, 1 - 5, 3, 3)$	$Ge(5, 3, 3)$	$Ge(5, 1, 1)$
$2\theta_M$	$90^\circ - 140^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
$\lambda [\text{\AA}]$	1 a 3	1,23	1,12 - 1,54 - 2,41
Detectores	128 detectores $^3He$	50 detectores $^3He$	44 detectores $^3He$
$2\theta_S$		$5^\circ - 122^\circ$	$2^\circ - 155^\circ$
$\Delta d/d$			$2,24 \times 10^{-3}$
Flujo $[n/cm^2\text{ seg}]$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^7$
Tamaño del haz $[mm^2]$	$20 \times 50$	$20 \times 60$	$15 \times 50$
Colimadores	$5' - 10' - 20' - 40'$	$10' - 14' - 21'$	$12' - 21' - 31' - 60'$

Tabla A.3: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte III.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta resolución		
	BT-1	PSD	Aurora
Reactor	NIST RR	MURR	IEA-R1
Origen	E.E.U.U. - NIST	E.E.U.U. - MU	Brasil - CRPq
Monocromador	$Ge(1, 3, 3 - 7, 3, 3)$	$Si(5, 1, 1)$	$Si(5, 1, 1 - 3, 1, 1)$
$2\theta_M$	$75^\circ - 120^\circ$		$84^\circ$
$\lambda[\text{\AA}]$	$1,2 - 1,54 - 2,08$	$1,48$	$1,11 - 1,4 - 1,67 - 2,19$
Detectores	32 detectores $^3He$	PSD $^3He$	11 detectores $^3He$
$2\theta_S$	$0^\circ - 167^\circ$	$5^\circ - 105^\circ$	$5^\circ - 130^\circ$
$\Delta d/d$		$1,5 \times 10^{-3}$	
Flujo $[n/cm^2\,seg]$			
Tamaño del haz $[mm^2]$			
Colimadores	$7' - 15' - 20' - 30'$		

Tabla A.4: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte IV.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta intensidad			
	D1B	D20	Wombat	HIPD
Reactor	HFR	HFR	OPAL	CARR
Origen	Francia - ILL	Francia - ILL	Australia - ANSTO	Beijing - CIAE
Monocromador	$Ge(3, 1, 1) PG(0, 0, 2)$	$Ge(3, 1, 1) PG(0, 0, 2)$ $Cu(2, 0, 0)$	$Ge(5, 1, 1) PG$	$Ge(5, 1, 1)$
$2\theta_M$	$-20^\circ - 130^\circ$	$26^\circ - 120^\circ$		$5^\circ - 105^\circ$
$\lambda [\text{\AA}]$	$1,28 - 2,52$		$0,9 - 2,4 - 5,8$	$1,07 - 1,17 - 1,48$ $1,76 - 2,31$
Detectores	Multidetector $^3He$	PSD $^3He$	PSD $^3He$	11 PSD $^3He$
$2\theta_S$	$2^\circ - 130^\circ$	$-30^\circ - 159^\circ$		
$\Delta d/d$			$2 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
Flujo [ $n/cm^2\text{ seg}$ ]	$1 \times 10^6$	$4,2 \times 10^7$	$1 \times 10^8$	
Tamaño del haz [ $mm^2$ ]	$20 \times 50$	$30 \times 50$	$20 \times 60$	
Colimadores		$10' - 20' - 27'$		

Tabla A.5: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte V.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta intensidad			
	Stress-Spec	E3	Kowari	SALSA
Reactor	FRM-II	BER-II	OPAL	HFR
Origen	Munich - MLZ	Berlin - HZB	Australia - ANSTO	Francia - ILL
Monocromador	<div><div><div><math>Ge(5, 1, 1)</math></div><div><math>PG(0, 0, 2)</math></div><div><math>Si(4, 0, 0)</math></div></div><div><math>Si(4, 0, 0)</math></div></div>			
$2\theta_M$	$35^\circ - 110^\circ$	$65^\circ$	$55^\circ - 165^\circ$	$5^\circ - 125^\circ$
$\lambda[\text{\AA}]$	1 a 2,4	1,49	1 a 2,85	1,3 a 3
Detectores	PSD $^3He$	PSD $^3He$	PSD $^3He$	2D microstrip
$2\theta_S$		$35^\circ - 110^\circ$	$40^\circ - 120^\circ$	$0^\circ - 135^\circ$
$\Delta d/d$		$1,4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	
Flujo $[n/cm^2\,seg]$		$1 \times 10^7$	$2 \times 10^7$	
Tamaño del haz $[mm^2]$	$30 \times 40$	$10 \times 20$	$30 \times 60$	$5 \times 50$
Colimadores				

Tabla A.6: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte VI.

Instrumento	Difractómetros de polvo de alta intensidad			
	BT-8	TKSN-400	RSD	NTD
Reactor	NIST RR	LVR-15	CARR	CARR
Origen	E.E.U.U. - NIST	Rep. Checa - NPI	Beijing - CIAE	Beijing - CIAE
Monocromador	$Si(5, 1, 1 - 3, 1, 1 - 4, 0, 0)$	$Si$	$Ge(3, 1, 1)$	$Cu(1, 1, 1)$
	$Cu(2, 0, 0 - 2, 2, 0)$		$Cu(2, 2, 0)$	
$2\theta_M$	$40^\circ - 120^\circ$		$41^\circ - 109^\circ$	$42^\circ$
$\lambda[\text{\AA}]$	0,8 a 3,2	1 a 3,7	0,9 a 2,7	1,48
Detectores			PSD $^3He$	$^3He$
$2\theta_S$	$44^\circ - 120^\circ$	$25^\circ - 90^\circ$		
$\Delta d/d$	$3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	
Flujo $[n/cm^2\,seg]$				$5,6 \times 10^7$
Tamaño del haz $[mm^2]$				$30 \times 30$
Colimadores				

Tabla A.7: Características de los difractómetros de neutrones investigados parte VII.





# Apéndice B

## Reflectividad de cristales

El análisis de reflectividad está basado en la teoría de Sears, a continuación se presentan las ecuaciones que describen su modelo [45] [46].

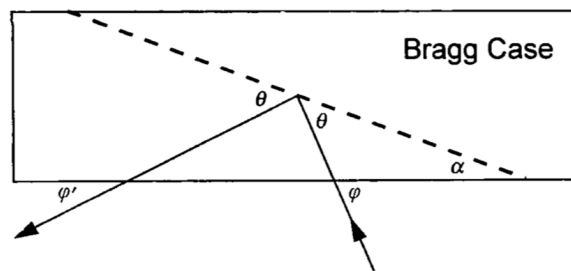
$$R = \frac{b}{r \coth(r) + p}$$

$$r = \sqrt{p^2 - \xi b^2} \qquad p = \frac{(a + b)(1 + \xi)}{2}$$

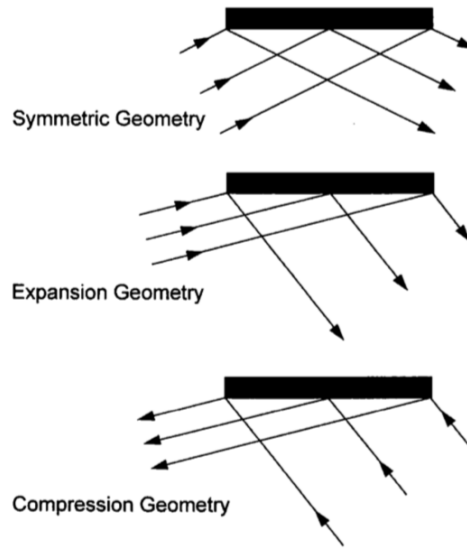
$$a = \frac{\mu d}{\sin \varphi} \qquad b = \frac{\sigma d}{\sin \varphi} \qquad \xi = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi'}$$

Donde  $R$  es la reflectividad,  $\mu$  es el coeficiente de atenuación,  $\sigma$  el de reflexión,  $d$  es el espesor del cristal,  $\xi$  es el factor de Frankuchen,  $\varphi$  es el ángulo de incidencia del haz respecto de la superficie del cristal y  $\varphi'$  es el ángulo de salida del haz respecto a la superficie del cristal (ver Figura B.1).

En el caso de un monocromador, resulta de interés estudiar las reflexiones de Bragg con geometría simétrica y de compresión, ver Figura B.2. En estos casos se tiene la condición  $0 < \alpha < \theta < 90^\circ$  y así  $\varphi = \theta + \alpha$  y  $\varphi' = \theta - \alpha$ , donde  $\theta$  es el ángulo de *scattering*,  $\alpha$  es el ángulo entre el plano de difracción y la superficie del cristal (ver Figura B.1).



**Figura B.1:** Condición de difracción de Bragg.



**Figura B.2:** Diferentes geometrías para la condición de difracción de Bragg.

El cálculo de  $\mu$  y  $\sigma$  se hace a partir de las siguientes ecuaciones:

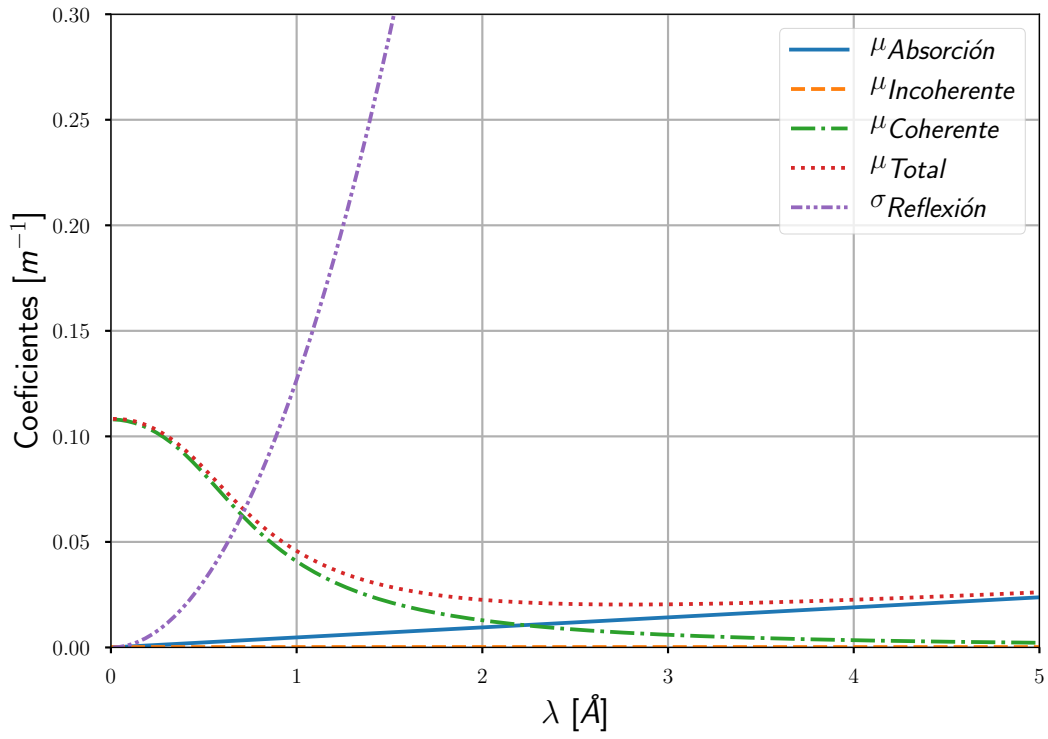
$$\mu = \frac{1}{V_0} \sum_{\text{celda}} \sigma_c \left( 1 - \frac{1 - e^{-x}}{x} \right) + \sigma_i + \frac{\lambda}{\lambda_0} \sigma_a(\lambda_0) \quad \text{con} \quad x = \left( \frac{2 W_{hkl}}{\sin^2 \theta} \right)^2$$

$$\sigma = Q D(\Delta) = \frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{V_0^2 \sin(2\theta)} \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}}}{\sqrt{2\pi}\eta}$$

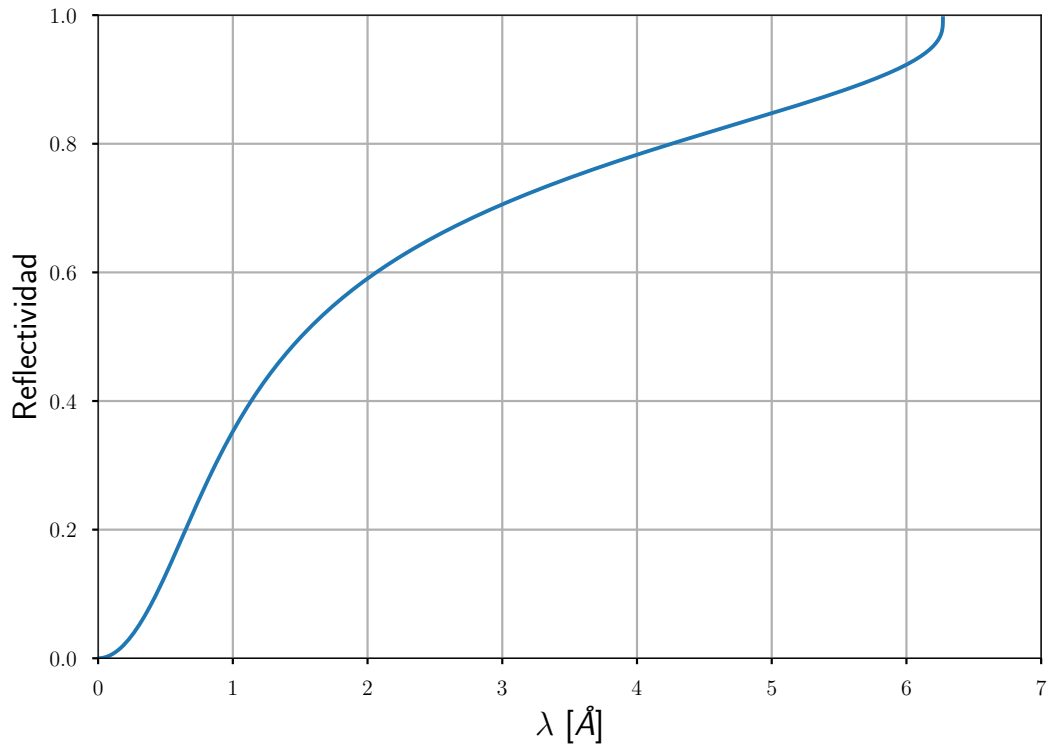
Donde  $V_0$  es el volumen de la celda unidad,  $\sigma_c$  es la sección eficaz de *scattering* coherente,  $\sigma_i$  es la sección eficaz de *scattering* incoherente,  $\sigma_a(\lambda_0)$  es la sección eficaz de absorción para la longitud de onda  $\lambda_0$ ,  $W_{hkl}$  es el factor de Debye - Waller (ver Apéndice C),  $\eta$  es el ancho de la distribución de orientaciones del cristal  $\left( \beta = \eta 2\sqrt{2 \ln 2} \right)$ ,  $F_{hkl}$  es el factor de estructura (ver Apéndice C) y  $\Delta$  es el ángulo respecto de la normal del plano cristalino. En la Figura B.3 se puede observar un ejemplo de los valores de  $\sigma$  y  $\mu$  para un cristal de Silicio (1, 1, 1).

En el caso de un cristal monocromador, resulta útil analizar el valor de la reflectividad máxima  $R_{max}$ . En la Figura B.4 se tiene  $R_{max}$  para el cristal de Silicio (1, 1, 1) presentado en la Figura B.3. La reflectividad máxima se da cuando  $\Delta = 0$ , de esta forma  $\sigma$  resulta:

$$\sigma(\Delta = 0) = \frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{V_0^2 \sin 2\theta} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\eta}$$



**Figura B.3:** Coeficientes de atenuación y reflexión para un cristal de  $Si$  (1,1,1).



**Figura B.4:** Reflectividad máxima de un cristal de  $Si$  (1,1,1).

Otro parámetro esencial vinculado a la *performance* del monocromador es  $G$ , la ganancia de Frankuchen. Este coeficiente representa cuanto se ve modificado el flujo por efecto de utilizar una reflexión no simétrica ( $\alpha \neq 0$ ). Para geometrías de compresión  $G > 1$ , en casos simétricos ( $\alpha = 0$ )  $G = 1$  y para expansión  $G < 1$ .

$$G = \xi \frac{R}{R(\alpha = 0)}$$

Para evaluar la reflectividad total, es decir, que se tome en cuenta la ganancia/pérdida por compresión/expansión del haz, se debe afectar  $R_{max}$  por  $G$ . Este parámetro es el que se requiere como dato de entrada para el componente *Monochromator\_curved* utilizado en el código McStas para modelar los monocromadores.

## Apéndice C

# Cálculo del factor de estructura de una red tipo diamante

Tanto el Germanio como el Silicio poseen estructura tipo diamante y pertenecen al Grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (Nro. 227). Esto quiere decir que su estructura está formada por dos redes  $FCC$  entrelazadas, una con origen en  $(0,0,0)$  y otra en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Para calcular su factor de estructura se debe aplicar la siguiente fórmula [45]:

$$F_{hkl} = \sum_j b_j e^{-W_{hkl}} e^{2\pi i \bar{Q} \cdot \bar{r}_j} = \sum_j b_j e^{-W_{hkl}} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Donde  $b_j$  es la longitud de *scattering* del átomo  $j$ ,  $W_{hkl}$  es el factor de Debye - Waller,  $h, k, l$  son los índices de Miller y  $x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas del átomo  $j$ . Remplazando y tomando en cuenta la posición de ambas redes obtenemos:

$$F_{hkl} = b e^{-W_{hkl}} \left[ e^{2\pi i 0} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+l}{2}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k+l}{2}\right)} \right] + \dots$$
$$\dots b e^{-W_{hkl}} \left[ e^{2\pi i \left(\frac{h+k+l}{4}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{3h+3k+l}{4}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{3h+k+3l}{4}\right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+3k+3l}{4}\right)} \right]$$

$$F_{hkl} = b e^{-W_{hkl}} \left[ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} \right] + \dots$$
$$\dots b e^{-W_{hkl}} e^{\pi i \left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \left[ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} \right]$$

$$F_{hkl} = b e^{-W_{hkl}} \left[ 1 + e^{\pi i \left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \left[ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} \right]$$

$$F_{hkl} = b e^{-W_{hkl}} \left[ 1 + i^{h+k+l} \right] \left[ 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} \right]$$

El factor de Debye - Waller  $W_{hkl}$  se calcula de la siguiente forma [45]:

$$W_{hkl} = \frac{(K_{hkl} u_0)^2}{2} = \frac{\left(\frac{2\pi}{d_{hkl}} u_0\right)^2}{2}$$

Donde  $u_0$  es el *Root Mean Square* del desplazamiento del átomo en dirección perpendicular al plano de Bragg y se encuentra tabulado para los materiales comúnmente utilizados en monocromadores [46]. Para el caso particular de la reflexión 511 obtenemos:

$$F_{511} = b e^{-W_{511}} [1 + i^7] [1 + (-1)^6 + (-1)^6 + (-1)^2]$$

$$F_{511} = 4 b e^{-W_{511}} [1 - i]$$

Para la reflexión 311 obtenemos:

$$F_{311} = b e^{-W_{311}} [1 + i^5] [1 + (-1)^4 + (-1)^4 + (-1)^2]$$

$$F_{311} = 4 b e^{-W_{311}} [1 + i]$$

Al evaluar los módulos se obtiene:

$$| F_{511} | = 4 \sqrt{2} b e^{-W_{511}}$$

$$| F_{311} | = 4 \sqrt{2} b e^{-W_{311}}$$

## Apéndice D

### Cálculo de atenuación del haz de neutrones

Para el cálculo de la atenuación del haz de neutrones ( $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ ) en un metro de aire se debe aplicar el siguiente procedimiento:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\Sigma(\lambda) x} = e^{-n \sigma(\lambda) x}$$

$$n = \frac{N_A \rho_{Aire}}{\bar{m}_{Aire}} = \frac{6,023 \times 10^{23} \frac{atm}{mol} \times 1,22 \times 10^{-3} \frac{g}{cm^3}}{28,88 \frac{g}{mol}} = 0,2544 \times 10^{20} cm^{-3}$$

$$\sigma(\lambda) = 0,78 \times (2 \sigma_N) + 0,22 \times (2 \sigma_O) = 40,48 \text{ barns} = 20,48 \times 10^{-24} cm^2$$

$$\Sigma(\lambda) = n \sigma(\lambda) = 0,2544 \times 10^{20} cm^{-3} \times 20,48 \times 10^{-24} cm^2 = 5,21 \times 10^{-4} cm^{-1}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-5,21 \times 10^{-4} cm^{-1} \times 100 cm} \approx 0,95$$

La atenuación del haz para una condición de temperatura y presión ambiente es de  $\sim 5 \%$  por cada metro recorrido.





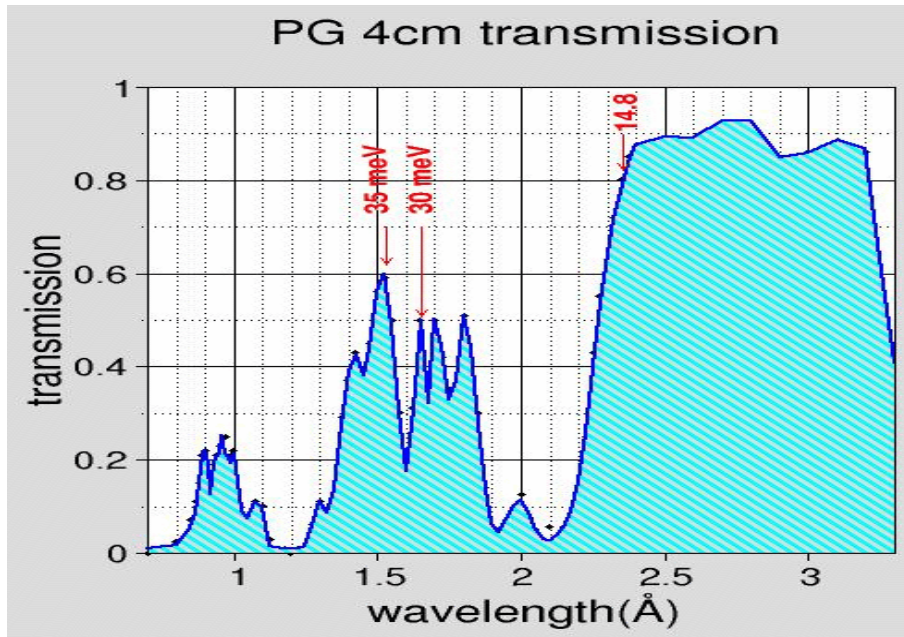
## Apéndice E

### Filtro de grafito pirolítico

En la Figura E.1 se presenta el coeficiente de transmisión para el filtro de grafito pirolítico utilizado en *Stress - Spec* (datos cortesía de los *instrument scientist*). Para obtener la transmisión ( $Tr$ ) con un espesor ( $t$ ) diferente, se debe despejar la sección eficaz macroscópica  $\Sigma_T$  a partir del gráfico y luego calcular el valor deseado con las expresiones siguientes:

$$\Sigma_T = -\frac{\ln Tr}{t} = -\frac{\ln Tr_{4cm}}{4cm}$$

$$Tr = e^{-\Sigma_T t}$$



**Figura E.1:** Transmisión para un filtro de 4 cm de grafito pirolítico.



# Bibliografía

- [1] Reactor Argentino RA-10. <https://www.cnea.gob.ar/es/proyectos/ra-10/>.
- [2] Sánchez, F., Cintas, A., and Blaumann, H., 2014. “Ra-10: Argentinean multipurpose reactor”. *Neutron News*, **25**(4), pp. 6–8.
- [3] Blaumann, H., Vertullo, A., Sánchez, F., Brollo, F., and Longhino, J., 2011. “Ra-10: a new argentinian multipurpose research reactor”. In Proc. Int. Conf. on Research Reactors: Safe Management and Effective Utilization, Rabat.
- [4] Márquez, A. “Análisis de los haces de neutrones térmicos y fríos”. *Informe técnico CNEA, IT-47/RA-10/6006-3-001 Rev.:01*.
- [5] Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones. <http://www.lahn.cnea.gov.ar>.
- [6] Aurelio, G., Mogni, L., and Napolitano, F. “Caso científico para un instrumento de difracción de polvos de alta resolución”. *Informe técnico CNEA, SC-LAHN-005 Rev.:00*.
- [7] Asociación Argentina de Cristalografía - AACr. <http://www.cristalografia.com.ar>.
- [8] Sistema Nacional de Rayos X. <http://www.rayosx.mincyt.gob.ar>.
- [9] Santisteban, J. R., and Beceyro Ferrán, A., 2015. “Análisis de la óptica neutrónica de un difractómetro multipropósito para el reactor ra-10”. *XLII Reunión Anual AATN*.
- [10] Chadwick, J., 1932. “Possible existence of a neutron”. *Nature*, **129**(3252), p. 312.
- [11] Chadwick, J., 1932. “The existence of a neutron”. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **136**(830), pp. 692–708.
- [12] Premio Nobel 1935. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1935/summary/>.
- [13] Von Halban, H., and Preiswerk, P., 1936. “Experimental evidence of neutron diffraction”. *CR Hebd. Séances Acad*, **203**, p. 73.

- [14] Mitchell, D. P., and Powers, P. N., 1936. “Bragg reflection of slow neutrons”. *Physical Review*, **50**(5), p. 486.
- [15] Halpern, O., and Johnson, M., 1939. “On the magnetic scattering of neutrons”. *Physical Review*, **55**(10), p. 898.
- [16] Premio Nobel 1994. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1994/summary/>.
- [17] Willis, B. T. M., and Carlile, C. J., 2017. *Experimental neutron scattering*. Oxford University Press.
- [18] Shirane, G., Shapiro, S. M., and Tranquada, J. M., 2002. *Neutron scattering with a triple-axis spectrometer: basic techniques*. Cambridge University Press.
- [19] Sköld, K., and Price, D. L., 1986. *Neutron scattering*. Elsevier.
- [20] Lefmann, K., 2010. *Neutron scattering: Theory, instrumentation, and simulation*. Citeseer.
- [21] Wikimedia. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nuclear\\_fission\\_reaction.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nuclear_fission_reaction.svg).
- [22] High Flux Isotope Reactor. <https://neutrons.ornl.gov/hfir>.
- [23] Institut Laue Langevin. <https://www.ill.eu>.
- [24] ISIS Neutron and Muon Source - Rutherford Appleton Laboratory. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/home.aspx>.
- [25] Spallation Neutron Source. <https://neutrons.ornl.gov/sns>.
- [26] Japan Proton Accelerator Research Complex. <https://j-parc.jp/index-e.html>.
- [27] Windsor, C. G., 1981. *Pulsed neutron diffraction*. Taylor & Francis.
- [28] ESFRI Physical Sciences and Engineering Strategy Working Group - Neutron Landscape Group, 2016. *Neutron scattering facilities in Europe: Present status and future perspectives*. Dipartimento di Fisica - Università degli Studi di Milano.
- [29] Rücker, U., Cronert, T., Voigt, J., Dabrock, J., Doege, P.-E., Ulrich, J., Nabbi, R., Beßler, Y., Butzek, M., Büscher, M., et al., 2016. “The jülich high-brilliance neutron source project”. *The European Physical Journal Plus*, **131**(1), p. 19.
- [30] Debye, P., and Scherrer, P., 1916. “Interferenzen an regellos orientierten teilchen im röntgenlicht”. *Phys. Z*, **17**, p. 277.

- 
- [31] Hull, A. W., 1917. "A new method of x-ray crystal analysis". *Physical Review*, **10**(6), p. 661.
- [32] Montfrooij, W., McGreevy, R., Hadfield, R., and Andersen, N., 1996. "Reverse monte carlo analysis of powder patterns". *Journal of applied crystallography*, **29**(3), pp. 285–290.
- [33] Young, R., 1993. "The rietveld method, iucr". *Monographs on Crystallography*, Oxford University Press, Oxford.
- [34] Snyder, R. L., Bunge, H. J., and Fiala, J., 1999. *Defect and microstructure analysis by diffraction*. Oxford Univ. Press.
- [35] Kocks, U. F., Tomé, C. N., and Wenk, H.-R., 2000. *Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*. Cambridge university press.
- [36] Fitzpatrick, M. E., and Lodini, A., 2003. *Analysis of residual stress by diffraction using neutron and synchrotron radiation*. CRC Press.
- [37] Hutchings, M. T., Withers, P. J., Holden, T. M., and Lorentzen, T., 2005. *Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction*. CRC press.
- [38] ADC. [www.adc9001.com](http://www.adc9001.com).
- [39] Soller, W., 1924. "A new precision x-ray spectrometer". *Physical Review*, **24**(2), p. 158.
- [40] Euro Collimators Ltd. [www.eurocollimators.com](http://www.eurocollimators.com).
- [41] Caglioti, G., Paoletti, A. t., and Ricci, F., 1958. "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction". *Nuclear Instruments*, **3**(4), pp. 223–228.
- [42] Santisteban, J. R., and Beceyro Ferrán, A. "Diseño conceptual de difractómetro de neutrones multipropósito para el reactor ra-10". *Informe técnico CNEA, IN-LAHN-002/0200 Rev.:00*.
- [43] Bisson Technology. [www.bisson-technology.com](http://www.bisson-technology.com).
- [44] Bacon, G., and Lowde, R., 1948. "Secondary extinction and neutron crystallography". *Acta Crystallographica*, **1**(6), pp. 303–314.
- [45] Sears, V., 1997. "Bragg reflection in mosaic crystals. i. general solution of the darwin equations". *Acta Crystallographica Section A*, **53**(1), pp. 35–45.

- [46] Sears, V., 1997. “Bragg reflection in mosaic crystals. ii. neutron monochromator properties”. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **53**(1), pp. 46–54.
- [47] Courtois, P., 2016. “Vertical neutron beam focusing with bent mosaic crystals”. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 746, IOP Publishing, p. 012005.
- [48] Knoll, G. F., 2010. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons.
- [49] Heitmann, T., and Montfrooij, W., 2012. “Practical neutron scattering at a steady state source”. *Columbia: Mizzou Media*.
- [50] Rietveld, H., 1969. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. *Journal of applied Crystallography*, **2**(2), pp. 65–71.
- [51] Sailor, V., Foote Jr, H., Landon, H., and Wood, R., 1956. “High resolution crystal spectrometer for neutrons”. *Review of Scientific Instruments*, **27**(1), pp. 26–34.
- [52] Hewat, A., 1975. “Design for a conventional high-resolution neutron powder diffractometer”. *Nuclear Instruments and Methods*, **127**(3), pp. 361–370.
- [53] Cussen, L., 2005. “Better powder diffractometers—choice of beam elements and trade-offs in design”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **554**(1-3), pp. 406–414.
- [54] Cussen, L., 2007. “Better powder diffractometers. ii—optimal choice of u, v and w”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **583**(2-3), pp. 394–406.
- [55] Christensen, A. N., Lehmann, M. t., and Nielsen, M., 1985. “Solving crystal structures from powder diffraction data”. *Australian journal of physics*, **38**(3), pp. 497–506.
- [56] Python Software Foundation. Python Language version 3.6. <http://www.python.org>.
- [57] Kraft, D., 1988. “A software package for sequential quadratic programming”. *Forschungsbericht- Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt*.
- [58] Neutron Ray Tracing Package McStas version 2.4.1. [www.mcstas.org](http://www.mcstas.org).
- [59] Ulam, S., Richtmyer, R., and Von Neumann, J., 1947. “Statistical methods in neutron diffusion”. *LAMS-551, Los Alamos National Laboratory*, pp. 1–22.

- [60] Metropolis, N., 1987. “Los alamos science”. *Special Issue*, **125**.
- [61] Bielajew, A. F., 2001. “Fundamentals of the monte carlo method for neutral and charged particle transport”. *The University of Michigan*.
- [62] Eckhardt, R., 1987. “Stan ulam, john von neumann, and the monte carlo method”. *Los Alamos Science*, **15**(131-136), p. 30.
- [63] Warnock, T., 1987. “Random-number generators”. *Los Alamos Science*, **15**, pp. 137–141.
- [64] Matsumoto, M., and Nishimura, T., 1998. “Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator”. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation (TOMACS)*, **8**(1), pp. 3–30.
- [65] Proyecto e-neutrons. <https://www.e-neutrons.org>.
- [66] Nielsen, K., and Lefmann, K., 2000. “Monte carlo simulations of neutron-scattering instruments using mcstas”. *Physica B: Condensed Matter*, **283**(4), pp. 426–432.
- [67] Lefmann, K., Willendrup, P. K., Udby, L., Lebech, B., Mortensen, K., Birk, J. O., Klenø, K., Knudsen, E., Christiansen, P., Saroun, J., et al., 2008. “Virtual experiments: the ultimate aim of neutron ray-tracing simulations”. *Journal of Neutron Research*, **16**(3-4), pp. 97–111.
- [68] Udby, L., 2009. “Superoxygenated  $\text{La}_2\text{-xSr}_x\text{CuO}_{4+y}$  - virtual and physical experiments”. PhD thesis, Technical University of Denmark (DTU).
- [69] Hofmann, M., Seidl, G. A., Rebelo-Kornmeier, J., Garbe, U., Schneider, R., Wimpory, R. C., Wasmuth, U., and Noster, U., 2006. “The new materials science diffractometer stress-spec at frm-2”. In *Materials science forum*, Vol. 524, Trans Tech Publ, pp. 211–216.
- [70] Šaroun, J., Kornmeier, J. R., Hofmann, M., Mikula, P., and Vrána, M., 2013. “Analytical model for neutron diffraction peak shifts due to the surface effect”. *Journal of Applied Crystallography*, **46**(3), pp. 628–638.
- [71] Hofmann, M., Schneider, R., Seidl, G., Rebelo-Kornmeier, J., Wimpory, R., Garbe, U., and Brokmeier, H. “The new materials science diffractometer stress-spec at frm-ii: Proceedings of the eighth international conference on neutron scattering”. *Physica B: Condensed Matter*, **385**(386), pp. 1035–1037.

- [72] Miyake, Y., Hiraka, H., Ohoyama, K., Yamaguchi, Y., and Yamada, K., 2010. “Hot pressing of ge crystals toward a reflection-plane-selective neutron monochromator”. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 200, IOP Publishing, p. 112006.
- [73] Riste, T., and Otnes, K., 1969. “Oriented graphite as a neutron monochromator”. *Nuclear Instruments and Methods*, **75**(2), pp. 197–202.
- [74] Vertullo, A. “Modificación de los tramos in-pile de los haces al hall de haces”. *Control de cambios de ingeniería*, CIN-47/RA-10/6000-2-002 Rev.:01.
- [75] Agency, I. A. E., 2014. “Development and applications of residual stress measurements using neutron beams”.
- [76] Márquez Damián, J. I. “Estimación de flujo térmico y rápido en posición del monocromador”. *Informe técnico CNEA*, IN-LAHN-004/02020000 Rev.:00.
- [77] Márquez Damián, J. I. “Tablas para el dimensionamiento del filtro de zafiro en gt3”. *Informe técnico CNEA*, IN-LAHN-046/020103 Rev.:00.
- [78] Danilkin, S., Horton, G., Moore, R., Braoudakis, G., Hagen, M., et al., 2006. “Thermal triple-axis spectrometer at opal reactor”. In *Pacific Basin Nuclear Conference 2006*, Australian Nuclear Association, p. 1038.
- [79] DENEX - Detektoren für Neutronen GmbH. <http://www.denex-gmbh.de/index.php?sprache=eng>.
- [80] Heere, M., Mühlbauer, M. J., Schökel, A., Knapp, M., Ehrenberg, H., and Senyshyn, A., 2018. “Energy research with neutrons (erwin) and installation of a fast neutron powder diffraction option at the mlz, germany”. *Journal of applied crystallography*, **51**(3).
- [81] Senyshyn, A., Mühlbauer, M., Nikolowski, K., Pirling, T., and Ehrenberg, H., 2012. ““in-operando” neutron scattering studies on li-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **203**, pp. 126–129.
- [82] Sharma, N., and Peterson, V. K., 2013. “Overcharging a lithium-ion battery: Effect on the lixc6 negative electrode determined by in situ neutron diffraction”. *Journal of Power Sources*, **244**, pp. 695–701.
- [83] Senyshyn, A., Mühlbauer, M., Dolotko, O., Hofmann, M., Pirling, T., and Ehrenberg, H., 2014. “Spatially resolved in operando neutron scattering studies on li-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **245**, pp. 678–683.



- 
- [84] Senyshyn, A., Mühlbauer, M., Dolotko, O., Hofmann, M., and Ehrenberg, H., 2015. “Homogeneity of lithium distribution in cylinder-type li-ion batteries”. *Scientific reports*, **5**, p. 18380.
- [85] Hansen, T. C., Henry, P. F., Fischer, H. E., Torregrossa, J., and Convert, P., 2008. “The d20 instrument at the ill: a versatile high-intensity two-axis neutron diffractometer”. *Measurement Science and Technology*, **19**(3), p. 034001.
- [86] Studer, A. J., Hagen, M. E., and Noakes, T. J., 2006. “Wombat: The high-intensity powder diffractometer at the opal reactor”. *Physica B: Condensed Matter*, **385**, pp. 1013–1015.
- [87] von Lüders, C., Zinth, V., Erhard, S. V., Osswald, P. J., Hofmann, M., Gilles, R., and Jossen, A., 2017. “Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction”. *Journal of Power Sources*, **342**, pp. 17–23.
- [88] Withers, P. J., Daymond, M. R., and Johnson, M. W., 2001. “The precision of diffraction peak location”. *Journal of applied crystallography*, **34**(6), pp. 737–743.



# Agradecimientos

Quiero aprovechar este espacio para agradecer a todas las personas que compartieron este proceso conmigo. Empezando por mi director, el Oso, que me guió en este aprendizaje y me posibilitó la exploración de nuevas áreas. A Miguel Ángel, por las incontables charlas e intercambios. A Nacho por estar siempre dispuesto a dar una mano con el área computacional y a Flor por facilitar mi llegada al grupo de Neutrones.

También al resto de los neutrónicos por actuar como docentes y compañeros a la vez, compartiendo discusiones, trabajos, almuerzos y reuniones... a Fer, Florcita, Alvaro, Iván, Javier, Rolando, Lucy, Nadia, Nati, Roberto, Cristian, Luisito, Gerónimo, Pablo, Alberto y Jime.

Por último y no menos importante, a mi familia y amigos por estar presentes, brindándome cariño y apoyo.

Gracias totales!

